

% HJ	Dichte	% HJ	Dichte	% HJ	Dichte
5	1,045	25	1,239	45	1,533
10	1,091	30	1,296	50	1,650
15	1,138	35	1,361	52	1,700
20	1,187	40	1,438		

Nach Ostwald beträgt das molekulare Leitungsvermögen für Elektrizität (m) von wässriger HJ, die 1 Gramm-Mol. in v Litern H_2O enthält:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	496
m	80,4	83,2	84,9	86,4	87,6	88,7	89,4	89,7	89,7	89,3	89,0	87,8

Nach Kohlrausch (Münch. Akad. Ber. 1875. 3. math. phys. Klasse 287) beträgt das 10^8 fache Leitungsvermögen einer 5%igen wässrigen HJ bei 18° , bezogen auf das Leitungsvermögen des Hg bei 0° 1249, der Zuwachs des Leitungsvermögens derselben Lsg. für 1° zwischen 18° und 26° 0,0158.

Die wässrige Lsg. des HJ ist, frisch bereitet, farblos, schmeckt und reagiert stark sauer. Sie färbt sich, konz. oder verd., im Lichte oder im Dunkeln durch freiwerdendem J bald braun, nach Lemoine (C. r. 85. 144) nur infolge der Wirkung des Luftsauerstoffs: $2HJ + O = H_2O + J_2$; nimmt die Menge des ausgeschiedenen J zu, so kommt es zur Ausscheidung von festem J, das auf diesem Wege mitunter in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Nach Böttger (Jacobsen's chem.-techn. Repert. 1868. 1. 121) wird die gebräunte Säure durch Kupferdrehspähne entfärbt, ohne dass Cu_2J_2 in Lsg. geht. — Baup (J. Pharm. 9. 14) nimmt in der braunen Lsg. von J in HJ eine „hydrojodige Säure“ d. i. ein Wasserstoffperjodid an. Das Verhältniss zwischen gelöstem J und HJ ist jedoch nicht konstant, sondern von der Menge des in der Lsg. vorhandenen Wassers abhängig. Wenn ein Wasserstoffperjodid existirt, so ist es jedenfalls leicht dissociirbar.

Die Bildungswärme des HJ beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 35) — 6036 cal. für die Bildung aus festem J, — 436 cal. für die Bildung aus Joddampf bei 180° . Für die erstere Bildungsart hat Favre (C. r. 73. 971) aus elektrolytischen Versuchen die Zahl — 4590 cal. abgeleitet. (Vergl. Favre und Silbermann, A. ch. [3] 37. 456).

Chemisches Verhalten. Durch Licht wird gasförmiger HJ nach Lemoine (C. r. 85. 144) nur ganz allmählich zersetzt; dabei zeigen die violetten Strahlen eine weit energischere Wirkung als die rothen (Lemoine, C. r. 93. 514). Energischer zersetzend wirken höhere T.; bei 180° beginnt die Zersetzung, nimmt bis 440° allmählich, von da ab bis 700° dagegen schnell zu (Lemoine, C. r. 85. 144). Die Dissociation wächst mit dem Drucke und wird durch Platinschwamm befördert (Hautefeuille). Durch O erfolgt gleichfalls Zerlegung; ein Gemenge von 4 Vol. HJ und 1 Vol. O verbrennt mit rother Flamme unter Bildung von freiem J und H_2O (Berthelot, C. r. 86. 87). Ein

Gemenge von HJ und O liefert, durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, H_2O und J (Gay-Lussac). Hieraus erklärt es sich auch, warum H_2O und J weder bei 100° , noch bei 500° im Dunkeln auf einander einwirken (Berthelot l. c.). H_2O_2 gibt mit HJ H_2O und J (Thénard, siehe bei H_2O_2 S. 434). Nach Dumas setzen sich HJ und SO_2 , beide als Gase, um nach: $SO_2 + 4HJ = S + 2J_2 + 2H_2O$. Nach Soubeiran (J. Pharm. 13. 421) wirken die trockenen Gase nicht auf einander. Ueber die Wechselwirkung von HJ und konz. H_2SO_4 (Soubeiran l. c.) siehe S. 551. Mit Stickoxydul setzt sich HJ nach Austen (Am. 11. 270) nach der Gleichung: $N_2O + 10HJ = 2NH_4J + H_2O + 4J_2$ um. Ueber trockenes chlores saures Kalium geleitet, verbrennt HJ mit rother Flamme, und dabei scheidet sich J in Krystallen aus (Austen l. c.).

Die gasförmige HJ wird unter Abscheidung von J ferner zersetzt von: Cl und Br, welche, in genügender Menge vorhanden, auch JCl, JCl_3 und BrJ bilden (Gay-Lussac, Balard), S und Se unter gleichzeitiger Bildung von H_2S und H_2Se (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 198; J. 1867. 172), die Sauerstoffsäuren des Cl und des J (Balard), Ferrisalze (Gay-Lussac), Metallhyperoxyde, Metallsäuren und deren Verbindungen. Folgende Cl-Verbindungen tauschen in Wechselwirkung mit HJ ihr Cl gegen J aus: S_2Cl_2 , PCl_3 , $SbCl_3$ bei gewöhnlicher, NH_4Cl , $SiCl_4$, $TiCl_4$ und viele Metallchloride bei höherer T. (Hautefeuille). Wässrige HJ wird von den meisten der angeführten Substanzen, wenn auch schwieriger, in gleicher Weise verändert, AgCl wird durch wässrige Säure unter Erwärmung in AgJ umgewandelt, Sainte-Claire Deville (C. r. 42. 894; J. 1856. 412). SO_2 und HJ, in wässriger Lsg. zusammengebracht, bilden eine gelbe Flüss., die sich beim Stehen in offenen Gefässen von oben her entfärbt und nach längerer Zeit S ausscheidet. Die Intensität der Färbung hängt von der Konzentration der beiden Lsgn. ab. Die entfärbte Flüss. wird durch H_2SO_3 wieder gelb. Nach Menke (Ch. N. 39. 19) sind diese Erscheinungen durch die Bildung eines leicht zersetzlichen Schwefeljodids hervorgerufen: $8HJ + 2SO_2 = 4H_2O + 3J_2 + S_2J_2$.

HJ ist einbasisch. Die Avidität der $HNO_3 = 1$ gesetzt, ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. Bd. 157) die der $HJ = 0,79$; bei der Neutralisation durch NaOH werden nach Thomsen (ibid. 155) 13676 cal. entwickelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Zerlegung von Methylacetat durch HJ beträgt 0,963, wenn der der $HCl = 1$ gesetzt wird, der Geschwindigkeitskoeffizient für die Lsg. von Weinstein durch HJ 0,94, wenn der der $HNO_3 = 1$ gesetzt wird (Ostwald, J. pr. [2] 29. 49, 52).

Die Jodverbindungen der Elemente sind zum Theile schon auf S. 549 und 550 charakterisirt worden. Die Jodide der Metalle, die auch als Salze der HJ aufgefasst werden können, sind fest, theils krystallisirt, theils amorph, die krystallisirten mit den entsprechenden Chloriden und Bromiden isomorph. Unlös. in H_2O oder wösl. sind nur AgJ, Hg_2J_2 , Cu_2J_2 , PdJ_2 , HgJ_2 , PbJ_2 , TlJ . Die Metalljodide bilden leicht untereinander und mit anderen Salzen Doppelverbindungen. Die Doppelsalze, die aus der Vereinigung von unlösl. mit lösl. Jodiden hervorgehen, sind in Wasser oder wenigstens in einer Lsg. des lösl. Jodids lös. (Jörgensen, J. pr. [2] 6. 82; Field, D. 160. 288; Tommasi,

C. r. 74. 125; Lea, J. 1874. 292). Lösl. Metalljodide sind — wenn auch in loserer Form — befähigt, Jod zu Perjodiden zu binden, die schon unter dem Einflusse des H_2O mehr oder weniger dissociiren (Schaer, J. 1872. 161; Guyard, Bl. 31. 297; Baudrimont, J. 1860. 94; Dossios, Z. 12. 379; Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347). Die Jodverbindungen jener Metalle, die sich mit Cl und Br in mehreren Verhältnissen vereinigen, sind weniger mannigfaltig als die Chloride und Bromide derselben. So existirt nur ein Eisen-, ein Kupferjodür, hingegen allerdings zwei Jodverbindungen des Hg. Die meisten lösl. Metalljodide bleiben in ihren Lsgn. scheinbar unzersetzt. Ausnahmen bilden die Jodverbindungen des Sb, Bi, Tl, Sn, die durch H_2O theils in die entsprechenden Oxyde, theils in Oxyjodide übergeführt werden. Bei Luftabschluss erh. bleiben bis auf die des Pt, Au, Pd, welche in Metall und J zerfallen, die meisten Jodide unzersetzt. Theilweise sind sie leichter flüchtig als die entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen, so die Alkalijodide, theilweise weniger (Bunsen, A. 138. 264; Carnelley und Carleton-Williams, B. 1880. 817). Die Lsgn. der Jodide zeigen die bei Erkennung des J beschriebenen Reaktionen.

Anwendung. HJ wird, meist in konz. wässriger Lsg., in der wissenschaftlichen Chemie als Reduktionsmittel und zur Darstellung von Jodiden benutzt.

Jod und Sauerstoff.

Bis jetzt sind mit Sicherheit nur die beiden sauerstoffreichsten Verbindungen: die Jodsäure HJO_3 und ihr Anhydrid J_2O_5 sowie die Ueberjodsäure HJO_4 , $2H_2O$ bekannt. Zweifelhaft ist die Existenz der unterjodigen Säure HJO , bezw. ihrer Salze, sowie eines Jodtrioxydes J_2O_3 und Jodtetroxydes J_2O_4 , Sementini's (Schw. 41. 158; 49. 103; 65. 453) durch Einwirkung von heissem O auf J entstehendes Jodoxyd ist nach Gmelin (Gmelin-Kraut 1872. I. b. 288) sublimirtes in HJ gelöstes J.

Unterjodige Säure.

Oxyjodsäure HJO .

Durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlsg. auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd entsteht nach Köne (P. A. 66. 302) und Lippmann (C. r. 63; 968) eine lichtgelbe Flüss., die durch Filtration über Asbest oder Quecksilberoxyd von dem darin suspendirten Quecksilberoxyd befreit, Stärkelsg. nicht sofort bläut, somit nicht freies J enthält. Nach einiger Zeit tritt Blaufärbung der Stärke ein, und in der Flüss. finden sich Quecksilberjodid, Quecksilberjodat und freies J, die aus dem zuerst gebildeten Hypojodid nach: $HgO + 2J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2HOJ$ und $5HJO = HJO_3 + 2H_2O + 2J_2$ entstanden sein sollen. Schönbein (J. pr. 84. 385) beobachtete auch bei Einwirkung von in H_2O gelöstem J auf

wässrige Alkalilsg. die Bildung einer gelb gefärbten Flüss. von eigenthümlichem, safranartigem Geruche, welche Indigolsg. sowie die Lsg. eines unterchlorigsauren Salzes entfärbte und Stärkelsg. bläute. Nach einiger Zeit war die gelöste Verbindung unter Bildung von Jodat verschwunden; beim Kochen erfolgte die Zersetzung sofort. Ueber vermuthliche Bildung von KJO aus Jodstärke und KOH, vergl. Lenssen und Löwenthal (J. pr. 86. 216; J. 1862. 67). Berthelot (B. 1877. 900) beobachtete beim Auflösen von J in verd. Kalilauge zunächst Erniedrigung, sodann Erhöhung der T., welche nach 4 bis 5 Minuten ein der Anfangs-T. ziemlich gleichkommendes Maximum erreicht. Die Wärmeabsorption schreibt Berthelot der Bildung des Hypojodides zu. Lunge und Schoch (B. 1882. 1883) erhielten durch Einwirkung von J auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher T. Jodkalk ($\text{Ca}[\text{OJ}]_2 + \text{CaJ}_2$) neben Jodcalcium und Calciumjodat. Gay-Lussac scheint aus J und in H_2O suspendirter MgO eine analoge Jodmagnesia erhalten zu haben.

Ueber vermuthliche Bildung von HJO aus Chlorjod und H_2O siehe Lenssen und Löwenthal (l. c.).

Jodtrioxyd J_2O_3 (?).

Eine ältere Beobachtung Sementini's, der bei der Dest. von J mit chloresurem Kalium dieses Oxyd erhalten haben wollte, wurde von Wöhler als irrig erwiesen, indem der erhaltene Körper nichts anderes als Chlorjod war. Bei der Einwirkung von O_3 auf J beobachtete Ogier (C. r. 85. 957) die Bildung eines hellgelben sehr leichten Pulvers, das an der Luft zu einem Syrup zerfließt, mit mehr H_2O zusammengebracht J und Jodsäure gibt, sich bei 125° bis 130° heftig in J und freien O unter Zurücklassung von wenig Jodsäure-Anhydrid zersetzt, und das Ogier für J_2O_3 hält. Nach einer spätern Mittheilung (C. r. 86. 722) will Ogier durch Einwirkung des elektrischen Effluvioms auf ein Gemenge von Joddampf und O in verschiedenen Zonen des Rohres, in dem er diese Einwirkung beobachtete, ausser Jodtrioxyd auch Tetroxyd, das als citronengelber Beschlag beschrieben wird, ferner Jodpentoxyd als glänzend weissen Körper, und ein Heptoxyd, vielleicht auch eine noch O-reichere Verbindung erhalten haben. Auch Schönbein beschreibt ein Produkt der Einwirkung von O_3 auf J als einen in der Kälte festen, gelblich weissen, flüchtigen Körper, vom Geruche des Chlorjods, der durch H_2O in J und HJO_3 zerfällt. Ueber ähnliche Beobachtungen haben Andrews und Tait berichtet (siehe O_3).

Jodtetroxyd.

Unterjodsäure J_2O_4 .

Nach Millon (J. pr. 34. 319 und 337) entsteht dieser Körper bei der Einwirkung von starker HNO_3 (SG. mindestens 1,486) auf fein zerriebenes, völlig trockenes J in der Kälte, am besten durch Zusammenreiben des J mit der zehn- bis zwölffachen Menge an Säure, und unter event. Erneuerung derselben, bis alles in ein gelbes voluminöses Pulver

verwandelt ist, das durch Absaugen der anhängenden Lauge auf einem Ziegelstein und nachheriges Trocknen über Kalk zunächst von der Säure befreit wird. Um gleichzeitig entstandenes Jodpentoxyd, sowie unoxydiert gebliebenes J zu entfernen, wird zuerst mit H_2O , sodann mit Alk. gewaschen. Dieselbe Substanz entsteht nach Millon auch bei der Einwirkung von rauchender H_2SO_4 auf Jodsäure. Kämmerer (J. pr. 83. 65) erhielt den Körper aus dem primär entstehenden Produkte der Einwirkung von J auf HNO_3 , der Nitrosojodsäure $J_2O_4(NO)_2$ durch Erhitzen im CO_2 -Strom oder durch freiwillige Zersetzung dieser Säure über Kalk. Die Verbindung soll auch durch Einwirkung von H_2SO_4 auf HJO_3 entstehen (Millon).

Unterjodsäure wird als leichtes gelbes Pulver beschrieben, das bei gewöhnlicher T. in trockener, wie feuchter Luft veränderlich ist, bei 170° bis 180° in Jodsäureanhydrid und J zerfällt, von kaltem H_2O nicht gelöst, von kochendem aber in J und Jodsäure zersetzt wird. Mit warmer HNO_3 liefert sie Jodsäure und J; von heisser H_2SO_4 wird sie gelöst, und beim Abkühlen kryst. eine Verbindung $J_2O_4 + 2H_2SO_4$ aus. Durch HCl wird sie unter Entwicklung von Cl und Bildung von Chlorjod zersetzt; wässrige Lsgn. der Alkalien liefern damit jodsaure Salze; alkoholische Lsgn. der Alkalien geben äusserst leicht zersetzliche ziegelrothe Verbindungen, über die nichts Sicheres bekannt ist.

Eine von Millon (J. pr. 34. 336) beschriebene Verbindung $J_{10}O_{19}$, Jodunterjodsäure genannt, wie die von Kämmerer (J. pr. 83. 81) als Jodojodsäure bezeichnete Substanz J_3O_{13} sind höchst wahrscheinlich keine reinen Verbindungen, sondern Gemenge gewesen. Vergl. Ditte (C. r. 70. 621.)

Jodpentoxyd.

Jodsäureanhydrid.

J_2O_5 ; MG. 332,88; 100 Thle. enthalten 76,037 J, 23,97 O.

J_2O_5 entsteht nicht aus den Elementen, auch nicht, wenn dampfförmiges J mit O gemengt über erh. Pt-Schwamm geleitet wird (Wehsarg, B. 1884. 2896). Es wird gebildet, wenn man Chlormonoxyd, gasförmig oder in Chlorkohlenstoff CCl_4 gelöst, auf Chlorjod einwirken lässt, nach: $5Cl_2O + 2JCl_3 = J_2O_5 + 8Cl_2$ (Basset und Fielding, Ch. N. 54. 205). Wird gewöhnlich aus Jodsäure HJO_3 durch Erh. auf 170° dargestellt. Endlich entsteht es durch Einwirkung von H_2SO_4 auf HJO_3 (Rammelsberg, P. A. 46. 154; 62. 416).

Jodpentoxyd ist ein weisses Pulver, leichtlösl. in H_2O und damit Jodsäure bildend, unlösl. in Ae., Schwefelkohlenstoff, Chloroform und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. SG. bei 0° 4,487 (Ditte, A. ch. [4] 21. 52); bei 9° 4,7987 (Kämmerer, P. A. 138. 390); nach Filhol (Gmelin, 6. Aufl. I. [2] 295) nur 4,250. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 51° ist 0,000066 (Ditte l. c.).

Die Bildungswärme bei Entstehung aus den Elementen würde rechnungsgemäss sein: $(J_2, O_5) + 45029$ cal. (Thomsen, Therm. Unters. 1. Bd. 164), $(J_2, O_5) + 46800$ cal. (Berthelot, C. r. 84. 1408).

J_2O_5 wird von H bis 300° nicht verändert, liefert mit HJ J und H_2O , mit S SO_2 und SO_3 , mit HCl JCl_3 und H_2O , mit NH_3 H_2O , N und J, mit CO in der Wärme CO_2 und J (Ditte l. c.), lässt NO unverändert (Kämmerer l. c.), verpufft beim Erwärmen mit S, C, organischen Substanzen und feinvertheilten oxydablen Metallen. Das Jodpentoxyd zerfällt bei 300° im Momente des Schmelzens in die beiden Elemente. Mit SO_3 vereinigt es sich zu einer kryst. Verbindung $J_2O_5 \cdot 3SO_3$ (Weber, B. 20. 86). Eine von Kämmerer (J. pr. 33. 72) durch Einwirkung von SO_2 auf bis 100° erh. J_2O_5 erhaltene Substanz, die angeblich $SO_3 + 5J_2O_5$ sein sollte, existirt nach Ditte (C. r. 70. 621) nicht, sondern bei der Einwirkung der beiden Körper auf einander entstehen nur J und SO_3 .

Nitrosojodsäure. Mit diesem Namen wäre eine von Millon (J. pr. 34. 316) als Nitrojodsäure bezeichnete Verbindung zu belegen, die bei der Einwirkung des zehnfachen Gewichtes höchst konz. HNO_3 oder eines Gemisches von HNO_3 und konz. H_2SO_4 auf völlig trockenes J beim Zusammenreiben in der Kälte als voluminöses gelbes Pulver entsteht. Die Verbindung, die selbst durch Absaugen der Säure auf Ziegelsteinen über Kalk nicht trocken erhalten werden kann, besitzt nach Kämmerer (J. pr. 83. 65) die Zusammensetzung $J_2O_4(NO)_2$, wäre somit ein Dinitrosoprodukt. Durch H_2O wird sie zersetzt nach: $5J_2O_4(NO)_2 + 5H_2O = 4J_2 + J_2O_5 + 10HNO_3$. Unter den Produkten der freiwilligen Zersetzung der über Kalk gestellten Substanz findet sich Unterjodsäure J_2O_4 .

Beim Uebergang von J_2O_5 in Jodsäure durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O werden nach Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 164) für (J_2O_5 , H_2O) 2540 cal. frei; bei Einwirkung einer grossen Menge H_2O dagegen für (J_2O_5 , aq.) 1792 cal. gebunden; für den zweiten Vorgang hat Ditte (l. c.) die Wärmelsg. — 1902,4 cal. gefunden.

Jodsäure.

Trioxijodsäure.

HJO_3 oder $H_2J_2O_6$; MG. unbekannt; enthält in 100 Thln. 0,57 H, 72,14 J, 27,29 O.

Geschichtliches. HJO_3 wurde durch Oxydation von J mit ganz konz. HNO_3 zuerst von Conell erhalten (N. Ed. Phil. J. 10. 93 und 337. 11, 72; Schw. 62. 493; N. Ed. Phil. J. 13. 284).

Vorkommen. Als Calciumjodat $Ca(JO_3)_2$ im Meerwasser (Sonstadt, Ch. N. 25. 196, 231, 241), als Kaliumjodat KJO_3 im Chilisalpeter (Guyard, Bl. [2] 22. 60).

Darstellung. Man bringt fein zerriebenes J am besten in eine geräumige Retorte, setzt 10 bis 50 Thle. konz. HNO_3 (SG. 1,50) zu und erw. nur mässig, damit möglichst wenig J aus der Flüss. ab-

sublimirt. Sobald die Reaktion nachzulassen beginnt, was infolge der Verd. der Säure nach einiger Zeit der Fall ist, giesst man die Säure ab, fügt neue HNO_3 zu und erw. wieder. Der Vorgang wird so lange wiederholt, als noch J in der Retorte sich vorfindet. Sobald sich alles J in ein weisses, von J zumeist röthlich gefärbtes, kryst. Pulver verwandelt hat, spült man den Inhalt der Retorte in eine Porzellanschale, giesst die Hauptmenge der schwachen Säure ab und verdampft schliesslich mit dem Reste derselben zur Trockene, worauf die HJO_3 als weisses Pulver, das ziemlich hartnäckig HNO_3 zurückhält, gewonnen wird. Durch mehrmaliges Lösen in H_2O und Eindampfen dieser Lsg. oder durch Erh. in einem Luftstrome auf 100° bis 130° können die letzten Spuren von HNO_3 entfernt werden. Nach Kämmerer (J. pr. 83. 81) ist es empfehlenswerth, nur kleine Mengen J (5 bis 10 g) für eine Operation zu nehmen, und ist besonders die Anwendung rauchender HNO_3 zu vermeiden, da von Stickstofftetroxyd die HJO_3 reduziert wird. Diese Methode wurde, mehr oder weniger modifizirt, angewendet von: Connell, Millon (A. ch. [3] 12. 331), Bourson (J. pr. 25. 398), Jacquelin (A. ch. [3] 30. 332), Boutin (J. Pharm. 19. 222), Stas (Stas-Aronstein, Ges. d. chem. Prop. 1867. 117).

Andere Methoden: Oxydation von J mit Cl (Serullas, A. ch. 43 und 45; Magnus und Ammermüller, A. 28. 514; Thomson, D. 65. 385; Henry, B. 1870. 892). Serullas führt J bei Gegenwart von viel H_2O durch Cl in HJO_3 über und entfernt die gleichzeitig entstandene HCl durch die entsprechende Menge Ag_2O . Oder er befeuchtet JCl_3 mit H_2O und wäscht mit Alkohl: $2\text{JCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HJO}_3 + 5\text{HCl} + \text{JCl}$; Oxydation von J mit Körpern, die Cl resp. O entwickeln, z. B. mit dem durch HCl oder H_2SO_4 aus KClO_3 entwickelten Gas (Davy, Döbereiner, Schw. 16. 356) und die Zersetzung von jodsauren Salzen, deren Metalle unter Bildung unlösl. Verbindungen abgeschieden werden können.

Nach Liebig (P. A. 24. 362) wird zu in H_2O suspendirtem J so lange Cl geleitet, bis alles J als Chlorjod zur braunen Flüss. gelöst ist. Auf Zusatz von Na_2CO_3 bis zur Neutralisation entstehen unter Ausscheidung von J Natriumjodat und NaCl . Das ausgeschiedene J wird durch neuerliches Zuleiten von Cl wieder in Chlorjod übergeführt, wieder mit Na_2CO_3 neutralisirt, und hiemit so lange fortgefahren, bis alles J als Natriumjodat gelöst ist. Die in Form dieses Salzes gelöste HJO_3 wird sodann mit Chlorbaryum als schwerlösl. Baryumjodat zunächst abgeschieden. Nach Millon (A. ch. [3] 9. 400; 12. 345, 353) lässt sich J auch mit Kaliumchlorat und HNO_3 in wässriger Lsg. zu Kaliumjodat oxydiren; passende Verhältnisse sind 80 J, 75 KClO_3 , 400 H_2O und 1 HNO_3 . Die HNO_3 hat den Zweck, zu Beginn der Einwirkung Chlorsäure zu liefern, später geschieht dies durch die entstandene HJO_3 selbst. Nach Kämmerer (J. pr. 83. 81) ist dieses Verfahren nicht besonders empfehlenswerth, da durch das sich entwickelnde freie Cl die Bildung erheblicher Mengen von Chlorjod veranlasst wird, die durch ihre Verflüchtigung verloren gehen. Dass andere Chlorsauerstoff-, wie auch Bromsauerstoff-Verbindungen ebenso wirken wie Kaliumchlorat, resp. Chlorsäure, ist selbstverständlich. Auch nach diesem Verfahren erfolgt die Abscheidung der HJO_3 zunächst als schwerlösl. Baryumjodat.

Nach Grosourdy (J. chim. méd. 9. 428) erhält man Baryumjodat durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von BaCl_2 , in der J suspendirt ist. Nach Kämmerer (l. c.) und Stevenson (Ch. N. 36. 201) erhält man Baryumjodat viel bequemer durch Einwirkung von J auf heisse Barythydratlsg.: $6\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{J}_2 = 5\text{BaJ}_2 + \text{Ba}(\text{JO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Da hiebei aber die weitaus grösste Menge von J als BaJ_2 erhalten wird, so filtr. man nach Kämmerer das ausgeschiedene Baryumjodat ab und leitet durch die Baryumjodidlsg. Cl, bis das anfänglich ausgeschiedene J gleichfalls in Baryumjodat übergeführt ist. Auch durch Zusammenschmelzen des BaJ_2 mit KClO_3 lässt sich die Oxydation ausführen: $2\text{KClO}_3 + \text{BaJ}_2 = \text{Ba}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{KCl}$. Das gebildete KCl lässt sich dem unlösl. Baryumjodat durch H_2O entziehen.

Statt des Baryumjodates lässt sich nach Reichardt (A. P. [3] 5. 109) auch Calciumjodat zur Abscheidung der HJO_3 benutzen, und kann dieses Salz durch Einwirkung von Chlorkalklsg. auf J, NaJ, KJ erhalten werden. Die zur Zersetzung des Calciumjodates erforderliche Menge H_2SO_4 ist nicht so einfach zu ermitteln, wie bei Baryumjodat, da das Calciumsalz verwittert; es ist desshalb eine Bestimmung des Ca erforderlich, was keine Vereinfachung der Methode ist. Die Zersetzung des Baryumjodates muss stets in Kochhitze erfolgen, da sie sonst sehr unvollständig ist. Die nach ca. halbstündigem Kochen abfiltrirte Lsg. enthält bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von H_2SO_4 so gut wie alle vorhandene HJO_3 und liefert nach entsprechender Konz. durch Abdampfen kryst. HJO_3 , welche jedoch stets H_2SO_4 enthält. Um reine Säure zu erhalten, muss die erste Kryst. neuerlich in H_2O gelöst, mit etwas zurückbehaltenem Baryumjodat gekocht die Lsg. filtr. und verdampft werden. Nöthigenfalles ist das Verfahren zu wiederholen. Nach Walz (Ch. N. 26. 245) lässt sich J auch mit einem Gemenge von Chromsäure und H_2SO_4 zu HJO_3 oxydiren; Chromsäure allein soll ein Chromsubjodat von nicht konstanter Zusammensetzung liefern.

Da die HJO_3 aus Baryumjodat nach Stas niemals ganz rein ist, sondern entweder H_2SO_4 oder Ba enthält, so ist es nach Kämmerer (P. A. 138. 390) in Fällen, in denen es sich um ganz reine HJO_3 handelt, besser aus Baryumjodat mit Ammoniumkarbonat zunächst Ammoniumjodat, aus diesem mit Silbernitrat Silberjodat darzustellen, und letzteres in H_2O suspendirt durch J nach: $5\text{AgJO}_3 + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HJO}_3 + 5\text{AgJ}$ zu zersetzen. Von dem gefällten AgJ wird abgessogen und die Lsg. der HJO_3 durch Abdampfen zur Kryst. gebracht.

Andere Methoden zur Darstellung von HJO_3 , wie insbesondere die Fällung von K aus KJO_3 mit Kieselfluorwasserstoff (Serullas), liefern keine ganz reine Säure. Die Darstellung von KJO_3 erfolgt nach demselben Schema wie die des $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$, doch ist die vollständige Trennung von KJO_3 und KJ nur durch wiederholte Kryst. möglich; dabei werden 0,83 des J als Jodid, nur 0,166 als Jodat gewonnen.

Eigenschaften. HJO_3 kryst. aus säurefreien Lsgn. schwieriger als aus solchen, die HNO_3 oder H_2SO_4 enthalten. Die Kryst. gehört nach Rammelsberg (P. A. 90. 12), Schabus (Krystallgestalte Wien 1855. 34) und Marignac (Ann. min. [5] 12. 66) dem rho.

bischen Systeme an. Lescoeur (Bl. [3] 1. 563) gibt an, aus verd. HNO_3 -haltigen Lsgn. hexagonale Formen von der Zusammensetzung $\text{HJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus Lsgn. in konz. HNO_3 wasserfreie, trapezoidale Krystalle, und aus einer Lsg. mit mittlerem Säuregehalt beide Arten erhalten zu haben, was sonst nicht beobachtet wurde. Durch rasches Erkalten der heissen konz. Lsg. der Säure wird nur ein schweres, weisses Pulver erhalten. Nach Rammelsberg scheiden sich neben Krystallen der Säure HJO_3 mitunter auch solche des Anhydrids J_2O_5 aus. Die Säure HJO_3 ist in Alk. lösl.; durch Erwärmen auf 30 bis 40° während längerer Zeit oder auf 130° durch kürzere Zeit bildet sich ein Gemenge von Anhydrid und Säure von der Formel $3\text{J}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O} = 2\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{HJO}_3$ (Ditte, A. 156. 335), das in Alk. unlösl. ist; bei 170° erfolgt die Bildung des Anhydrides vollständig. Nach Croft (Ch. N. 25. 87) entwickelt syrupöse HJO_3 im Momente der Kryst. O₃ (siehe dieses).

SG. der HJO_3 nach Ditte (l. c.) bei 0° 4,629, Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 51° 0,000237. In H_2O ist sie zu einer klaren schweren Flüss. lösl., SG. der gesättigten Lsg. 2,842 bei 12,5°, Sied. 104°. Nach Kämmerer (P. A. 138. 390) enthält bei 13° gesättigte Lsg. auf je 1 Thl. H_2O 1,874 Thle. Säure; die zähflüssige, durch Papier, das sie pergamentirt, nicht filtrirbare Lsg. hat SG. 2,1269 und siedet, wie alle Lsgn. der Säure ohne Unterschied der Konz. bei 100°; bei -17° gibt die konz. Lsg. anscheinend hexagonale Kryst. $2\text{HJO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, die bei -15° schmelzen.

Die Bildungswärme aus den Elementen (J, O₃, H) beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 164) 57963 cal., nach Berthelot (B. 1877. 901) 59800 cal.; bei der Bildung in wässriger Lsg. werden für (J², O⁵, aq) 43237 cal., für (J, O³, H, aq) 55797 cal., bei der Bildung aus dem Anhydrid (J²O⁵, H₂O) 2540 cal., bei der Oxydation von HJ auf trockenem Wege (HJ, O³) 63999 cal., bei derselben in wässriger Lsg. (HJ, aq, O³) 42626 cal. entwickelt; die Lösungswärme (JO³H, aq) beträgt -2166 cal. (Thomsen, l. c.), -2240,5 cal. (Ditte, A. ch. [4] 21. 52). Die spez. Wärme ist 0,1625 (Ditte l. c.).

Ueber SG. und Gehalt wässriger Lsgn. an J_2O_5 bei 14° hat Kämmerer (P. A. 138. 390) folgende Tabelle gegeben:

SG. bei 14°	% J_2O_5	SG. bei 14°	% J_2O_5	SG. bei 14°	% J_2O_5
1,0053	1	1,2773	25	1,7356	50
1,0263	5	1,3484	30	1,8689	55
1,0525	10	1,4428	35	1,9954	60
1,1223	15	1,5371	40	2,1269	65
1,2093	20	1,6315	45		

Thomsen (B. 1874. 71) hat eine Tabelle ausgearbeitet, welche das SG. und das Molekularvolumen der Lsgn. von 1 Mol. HJO_3 in 10, 20 bis 320 Mol. H_2O und die Ausdehnung des H_2O durch die Lsg. von 1 Mol. HJO_3 enthält:

	SG.	Mol.-Volum	Ausdehnung des H ₂ O
HJO ₃ + 10 H ₂ O	1,6609	214,34	34,34
" + 20 "	1,3660	391,37	31,37
" + 40 "	1,1945	750,09	30,09
" + 50 "	1,1004	1468,50	28,50
" + 160 "	1,0512	2907,20	27,20
" + 320 "	1,0258	5786,80	26,80

Durch Zutritt von mehr H₂O tritt demnach Kontraktion ein, und man findet das Vol. der verschiedenen Lsgn. nach der empirischen Formel $V_a = 18a + 39 \left(1 - \frac{a}{a+18} + 13,1\right)$, in welcher a die Zahl der vorhandenen Mol. H₂O bedeutet. Die Maximaltension einer gesättigten Lsg. von HJO₃ ist nach Lescœur (C. r. 103. 1260) bei 20° = 11,6 mm.

Für die molekulare Leitungsfähigkeit der HJO₃ (m) fand Ostwald (J. pr. [2] 31. 433) folgende Werthe, wobei v die Anzahl Liter bedeutet, welche ein Grammolekül HJO₃ enthält:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	42,57	50,56	59,0	66,3	72,3	76,9	80,2	81,8	83,0	83,1	82,9	81,8

Während HClO₃, HClO₄ und HNO₃ in ihrer Leitungsfähigkeit einander sehr nahe stehen, entfernt sich HJO₃ beträchtlich von jenen. Die Leitungsfähigkeit der HJO₃ ist schwächer als die der HJ.

HJO₃ ist ein energisches Oxydationsmittel, und scheidet sich aus ihr leicht freies J ab. Eine konz. Lsg. oxydirt nach Ditte (A. 156. 336) rothen P und gepulvertes As schon bei gewöhnlicher T., Holzkohle bei 160°, Zuckerkohle bei 175° bis 180°, Retortenkohle, Coaks und Steinkohle bei 180°, Anthracit bei 210°, Graphit bei 240°, amorphes B bei 40°, kryst. B bei 200°, amorphes und kryst. Si bei 250°, S und Se bei 150°, Acetylen bei 220°; Diamant widersteht der Einwirkung selbst bei 260°. Von den Metallen werden K, Na, Mg, Al, Bi, Zn, Cd, Fe, Cu, Hg, Ag theils schon in der Kälte, theils beim Erhitzen angegriffen; ohne Wirkung ist die Säure auf Sn, Pb, Pd, Au, Pt. SO₂ und H₂S werden zu H₂SO₄ oxydirt; aus HCl und HJ werden die Halogene frei gemacht, aus HCl entsteht sekundär Jodtrichlorid, JCl₃; H₃PO₃ wird in der Wärme zu H₃PO₄ (H. Davy), H₂SO₃ schon in der Kälte zu H₂SO₄, H₂S zu S (Gay-Lussac) oxydirt. Die durch Reduktion der HJO₃ entstehende HJ liefert, wenn erstere im Ueberschusse vorhanden war, jedesmal J. CS₂ gibt, mit HJO₃ im geschlossenen Rohre erh., HJ, bezw. J (Schlagdenhauffen, J. 1858. 87). NO (Kämmerer), N₂O₃ (Millon), NO₂ (Gaultier de Claubry, A. ch. 46. 221) werden in HNO₃ übergeführt, nach Millon nur bei Gegenwart einer genügenden Menge H₂O, hingegen nicht, wenn diese Stickoxyde, in konz. HNO₃ gelöst, mit HJO₃ in Berührung kommen. Bei der Elektrolyse der wässrigen Lsg. von HJO₃ wird nach Connell (Schw. 62. 493) am + Pole O, am — Pole J ausgeschieden, letzteres infolge der Einwirkung des primär entstandenen H auf die Säure (Buff, A. 110. 207; vergl. Magnus, P. A. 102. 1). Ueber die Zeitdauer der Reaktion zwischen H₂SO₃ und HJO₃ siehe Landolt (B. 19.

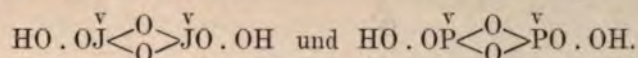
1317; 20. 745); ebenso werden organische Substanzen, wie Terpentinöl, Paraffin u. s. w. oxydirt. Dass die Säure durch amorphen P zu J reducirt wird, hat auch Polacci (G. 1873. 474) nachgewiesen, und hält er diese Reaktion zum Nachweise derselben für geeignet.

Nach Binz (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 13. 125) wirkt Jodsäure als Antipyretikum.

Die Konstitution der HJO_3 ist vielfach Gegenstand der Kontroverse gewesen, und hängt auf das innigste mit der Frage der W. der Elemente zusammen. Diejenigen Chemiker, welche die W. eines Elementes als etwas unveränderliches ansehen wie die Elemente selbst, oder höchstens einen Wechsel der W. in dem Sinne annehmen, dass ein At. eines Elementes eine chemische Maximalleistung anderen At. gegenüber besitze, dieselbe aber nicht unter allen Umständen zur Geltung bringe, die z. B. die fünf- und dreiwerthige Natur der Elemente der Stickstoffgruppe wohl zugeben, sind nicht geneigt, einen so weit gehenden W.-Wechsel anzunehmen, wie er für die Verbindungen des J mit H, Cl und O zugegeben werden muss, will man in den Konstitutionsformeln einen möglichst richtigen Ausdruck für die atomistische Bindung der At. unter einander erlangen. Während es keinem Zweifel unterliegen kann, dass das J im HJ , dem Chlorjod JCl , der unterjodigen Säure HOJ (wenn dieselbe wirklich existirt) einwerthig ist, kann man bezüglich des Trichlorjodes JCl_3 die Annahme machen, es sei in demselben 1 At. dreiwerthigen J mit 3 At. einwerthigen Cl verbunden, oder man sieht die Verbindung als eine Vereinigung von 1 Mol. JCl mit 1 Mol. Cl_2 an, wofür ihre ausserordentlich leichte Zerlegbarkeit als Beweis herangezogen werden kann. Trichlorjod lässt sich somit ohne besonders gewagte Hypothese mit der einwerthigen Natur des J in Einklang bringen. Bezüglich der HJO_3 liegt die Frage wesentlich schwieriger, indem mit den gewöhnlichen Mitteln zur Bestimmung der Molekulargrösse keine Entscheidung darüber möglich ist, ob das Mol. HJO_3 oder $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ist. Wird die kleinste zulässige Formel für die HJO_3 angenommen, so kann die Konstitution, richtiger gesagt, unsere Vorstellung über die Lagerung der At., auf folgende zwei Arten zum Ausdrucke gebracht werden. Soll das J auch in dieser Verbindung einwerthig sein, so kann man nur durch eine kettenförmige Aneinanderlagerung der O-At. den Bindungsmöglichkeiten Genüge leisten, und muss $\text{J}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ schreiben. Legt man dem J in der HJO_3 eine höhere W. bei, so

kann dieselbe gleich fünf gesetzt und die Formel $\text{JO}_2.\text{OH}$ geschrieben werden. Die Zusammensetzung der gut bekannten Salze der HJO_3 nöthigt nun aber zu einer weiteren Annahme. Da es nämlich Salze von der allgemeinen Formel RJO_3 , HRJ_2O_6 und $\text{H}_2\text{RJ}_3\text{O}_9$ gibt, so ist man gezwungen, unter Zugrundelegung einer der beiden aufgestellten Konstitutionsformeln, welche die Säure als einbasisch erscheinen lassen, die beiden Arten von Salzen, HRJ_2O_6 und $\text{H}_2\text{RJ}_3\text{O}_9$, gleichfalls als Molekular-Verbindungen von $\text{RJO}_3 + 1$ resp. 2HJO_3 anzusehen, d. h. die sogen. sauren Jodate als Verbindungen von Jodat und HJO_3 zu betrachten. Blomstrand (J. pr. 40. 305) nimmt mit Rücksicht auf die sauren Salze das Mol. der HJO_3 zu $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ an, und stellt unter Zugrundelegung der Fünfwerthigkeit des J in dieser Säure eine Kon-

stitutionsformel auf, welche die Säure als Analogon der Dimetaphosphorsäure erscheinen lässt; er schreibt die beiden Verbindungen:



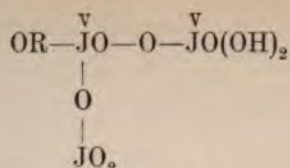
Für die zweibasische Natur der HJO_3 hat insbesondere Thomsen (B. 1874. 112) eine Reihe von Gründen geltend gemacht, welche diese Annahme in hohem Grade wahrscheinlich erscheinen lassen.

Der Vergleich der HJO_3 mit den analogen Säuren des Cl und Br ist kein zutreffender, da diese beiden Säuren kein einziges saures Salz von der Art der sauren Jodate geben, überhaupt unlösl. Salze im Gegensatz zur HJO_3 , die nur schwer- oder unlösl. Salze liefert, da sie ferner nicht wie HJO_3 durch blosses Erwärmen in Anhydrid übergehen, endlich weil die Bildungswärme der HJO_3 fast doppelt so gross ist, als die der HClO_3 . HJO_3 ist mit den zweibasischen organischen Säuren, Bernsteinsäure und Itaconsäure, isomorph.

Fasst man die HJO_3 nach Thomsen als zweibasische Säure auf, und gibt ihr die Molekularformel $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$, so zeigt diese eine eigenthümliche Beziehung zu der Formel des Ueberjodsäurehydrates, das H_3JO_6 auch $\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{JO}_6$ geschrieben werden kann. Wenn man die HJO_3 nämlich $\text{J} \cdot \text{H}_2\text{JO}_6$ schreibt, so erscheint sie als eine zweibasische Ueberjodsäure, in der an Stelle von 1 At. dreiwerthigen J sich 3 At. H finden, was bei der anerkannten Dreiwerthigkeit des J nicht befremdlich sein würde.

Diese nahen Beziehungen der beiden Säuren treten noch mehr hervor durch Vergleich der Molekularvolumina, welche die Lsgn. der beiden Säuren in gleichen Mengen H_2O zeigen. Wird Ueberjodsäure in H_2O gelöst (vergl. unten), so vergrössert sich das Vol. des H_2O konstant um 60 ccm für jedes Mol. = 228 g Ueberjodsäure. Wird HJO_3 in H_2O gelöst, dann ist die Vergrösserung des H_2O -Vol. etwas stärker für die konz., als für die verd. Lsgn. (vergl. oben); für jede 176 g oder 1 Mol. HJO_3 variirt die Grösse von 34 bis 27 ccm, wenn die Wassermenge von 10 bis 320 Mol. steigt. Der mittlere Werth ist gerade die Hälfte desjenigen, welcher 1 Mol. Ueberjodsäure entspricht, und in der That findet man für die beiden Lsgn. $\text{H}_3\text{H}_2\text{JO}_6 + 80\text{H}_2\text{O}$ und $\text{J} \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 + 80\text{H}_2\text{O}$ genau dasselbe Vol., nämlich 1499,9 und 1500,2, so dass bei dieser Wassermenge 1 Mol. Ueberjodsäure und 1 Doppel-Mol. HJO_3 genau dasselbe Vol. einnehmen.

Thomsen sieht sich genöthigt, in seiner Konstitutionsformel der Ueberjodsäure (vergl. diese) das J als dreiwerthig, O als vierwerthig anzunehmen, und müsste dieses unter Zugrundelegung der Thomsen'schen Formel der HJO_3 auch für diese Säure gelten. Die sauren Jodate HRJ_2O_6 und die neutralen Jodate $\text{R}_2\text{J}_2\text{O}_6$ wären dann normale Salze; die sauren Jodate $\text{H}_2\text{RJ}_3\text{O}_9$ müssten dagegen als Molekularverbindungen $2\text{HRJ}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ angesehen werden, oder man muss sie nach Blomstrand (l. c.), von fünfwerthigem J ausgehend, als saure Salze einer dreibasischen Trijodsäure betrachten und ihre Konstitution durch die Formel:



ausdrücken.

Durch HCl oder HNO₃, deren Avidität nach Thomsen gleich gross ist, wird HJO₃ nach Raoult (A. ch. [6] 2. 99 u. 115) fast völlig aus ihren Verbindungen mit Basen verdrängt.

Die Salze der HJO₃ entwickeln in höherer T. O entweder unter ausschliesslicher Bildung von Jodiden oder unter Bildung eines Gemenges von Jodiden und Oxyden der entsprechenden Metalle; die meisten sind schwerlöst. oder unlöst. Brennbare Substanzen verpuffen mit Jodaten erh., wie mit Chloraten; reduzierend wirkende Körper wie H₂S, SO₂, HJ u. s. w. verwandeln Jodate in Jodide.

HJO₃ soll nach Davy beim Vermischen ihrer konz. Lsgn. mit H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ und Arsensäure Verbindungen mit denselben in Form kryst. Niederschläge geben, und Millon (A. ch. [3] 9. 400 und 12. 366) wollte mindestens zwei Verbindungen von HJO₃ und H₂SO₄, denen er die Formeln 3H₂SO₄ + 2HJO₃ und 3(H₂SO₄ + 2H₂O) + 2HJO₃ + 2H₂O gab, erhalten haben. Nach Ditte (A. 156. 336) existiren alle diese Verbindungen nicht, vielmehr kryst. HJO₃ aus ihren Lsgn. in den genannten Säuren unverändert aus.

Erkennung. Die freie Säure, wie auch die Salze, zerfallen durch Erhitzen in O und J, resp. Jodide oder Gemenge von Oxyden und Jodiden, die selbst nach den bei J angegebenen Methoden zu erkennen sind. Die meisten Jodate, selbst das Kaliumsalz, sind schwerlöst., wesshalb die Salze der meisten Metallen mit Lsgn. von HJO₃ und NaJO₃ Niederschläge geben.

Nach Pollacci (l. c.) wird HJO₃ durch die Abscheidung von J erkannt, die auf Zusatz von wenig amorphem P selbst in den verdünntesten Lsgn. erfolgt. Auch die durch Zusatz geringer Mengen von SO₂ oder H₂SO₄ bewirkte Bildung von freiem J kann zur Erkennung der HJO₃ dienen.

Ueberjodsäure.

Perjodsäure.

^{VII}
H₅JO₆ oder JO(OH)₅; MG. 227,30; 100 Thle. enthalten 2,20 H,
42,13 O, 55,67 J.

Ueberjodsäureanhydrid wie auch andere Hydrate als H₅JO₆ sind in freiem Zustande nicht bekannt; doch sind von fünf anderen Hydraten Salze dargestellt (vergl. unten).

Vorkommen. In der Natur ist bisher nur Natriumperjodat im Chilispeter gefunden worden (Guyard, Bl. [2] 22. 60).

Bildungsweise und Darstellung. Ueberjodsäurehydrat, $\text{JO}(\text{OH})_5$, wurde von Magnus und Ammermüller (P. A. 28. 514) zuerst aus dem Silberperjodat AgJO_4 erhalten, das durch Einwirkung von H_2O in ein anderes Silbersalz und freies Säurehydrat zerfällt. Zur Darstellung des Silberperjodats leitet man Cl in eine bis nahe zum Sieden erh. Lsg. von 1 Thl. Natriumjodat und 1 Thl. NaOH in wenig H_2O . Hierbei bildet sich nach: $\text{NaJO}_3 + 3\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6 + 2\text{NaCl}$ ein saures Salz der Orthoperjodsäure $\text{JO}(\text{OH})_5$, das in H_2O schwerl. ist und sich deshalb ausscheidet. Die angegebene Oxydation des Natriumjodats gelingt jedoch nicht vollständig, ein Theil des Salzes bleibt neben dem NaCl unverändert in Lsg. Merkwürdiger Weise wird die Ausbeute an Perjodat besser, wenn man mit grösseren Mengen Jodat arbeitet. Statt des Natriumjodats lässt sich das entsprechende Kaliumsalz nicht verwenden, da mit diesem Salze die Reaktion anders verläuft, indem sich nach: $6\text{KJO}_3 + 18\text{KOH} + 9\text{Cl}_2 = 6\text{KJO}_4 + \text{KClO}_3 + 17\text{KCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ auch Kaliumchlorat bildet. Das ausgeschiedene Natriumperjodat wird abfiltrirt, in H_2O unter Zusatz von etwas HNO_3 gelöst, sodann AgNO_3 zugefügt und hierdurch $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ gefällt. Wird dieses Silbersalz in warmer HNO_3 gelöst und die Lsg. auf dem Wasserbade abgedampft, so bilden sich nach: $2\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgJO}_4 + 2\text{AgNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ orangefarbene Krystalle des Silbersalzes der Metaperjodsäure, und diese werden durch H_2O nach: $2\text{AgJO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{JO}_6 + \text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ in freies Ueberjodsäurehydrat und saures Silberorthoperjodat zerlegt, das selbst wieder in Silbermetaperjodat übergeführt werden kann, um neuerdings mit H_2O zersetzt zu werden. Da die Behandlung des Silbermetaperjodats mit H_2O niemals die ganze theoretische Ausbeute an Ueberjodsäurehydrat liefert, ist es nach Kämmerer (P. A. 138. 390) zweckmässiger, das Silbersalz AgJO_4 mit Cl oder Br zu zersetzen. Bengieser (A. 17. 254) fällt aus Natriumperjodat, das in möglichst wenig verd. warmer HNO_3 gelöst wird, durch Zusatz von Bleinitrat Bleiperjodat und gewinnt aus diesem durch H_2SO_4 Ueberjodsäure. Das Bleiperjodat muss frisch gefällt sein und noch feucht angewendet werden, da das trockene Salz von H_2SO_4 nur unvollständig zersetzt wird. Diese Methode liefert ein mit Jodsäure verunreinigtes Präparat (Langlois, J. 1852. 345 und Lautsch, J. pr. 103. 65).

Die Ueberjodsäure wird auch aus ihrem Baryumsalze durch H_2SO_4 erhalten. Nach Rammelsberg (P. A. 137. 305) entsteht Baryumperjodat durch Erhitzen von BaJ_2 oder J mit Baryumsuperoxyd. Statt ganz reinen Baryumsuperoxyd kann auch ein Gemenge von Superoxyd und Oxyd, $2\text{BaO} + \text{BaO}_2$, benutzt werden. Die durch Zusammenschmelzen von J und solchem Superoxyd erhaltene homogene Masse lässt sich mit H_2O in BaJ_2 und BaO , die in H_2O lösl. sind, und Baryumperjodat, das darin unlösl. ist, trennen. Die Bildung dieser Verbindungen aus dem zuerst nach: $\text{J}_2 + \text{Ba}_3\text{O}_4 = \text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_4$ entstandenen Körper lässt sich ausdrücken durch: $4\text{Ba}_3\text{J}_2\text{O}_4 = 4\text{BaO} + 3\text{BaJ}_2 + \text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$. Die durch Zusammenschmelzen von BaJ_2 mit Baryumsuperoxyd entstehende Masse, die Ba_2JO_4 ist, liefert in gleicher Weise nach: $16\text{Ba}_2\text{JO}_4 = 4\text{BaO} + 3\text{BaJ}_2 + 5\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$ Baryumperjodat. Auch durch Erhitzen von Baryumjodat für sich entsteht das gleiche Salz nach: $5\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 = \text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12} + 4\text{J}_2 + 9\text{O}_2$.

Freie Ueberjodsäure erhält man direkt, wenn man nach Kämmerer (P. A. 138. 406) J mit möglichst konz. Ueberchlorsäurelsg., die frei von H_2SO_4 sein muss, oxydirt; hierbei tritt eine Verdrängung von Cl durch J ein nach: $2\text{HClO}_4 + \text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_5\text{JO}_6 + \text{Cl}_2$.

Bei der Einwirkung von Trichlorjod auf in siedendem H_2O vertheiltes Ag_2O entsteht nach Philipp (B. 1870. 4) ebenfalls freie Ueberjodsäure.

Die nach einer der vorstehenden Methoden dargestellte Lsg. der Ueberjodsäure kann zunächst auf dem Wasserbade konz. werden, ohne sich zu zersetzen; weiterhin muss die Konz. im Vakuum über H_2SO_4 vorgenommen werden.

Eigenschaften. Ueberjodsäure bildet Prismen, wahrscheinlich des monoklinen Systems. Dieselben entsprechen der Formel H_5JO_6 , sind sehr llösl. in H_2O , an der Luft sogar zerfliesslich; auch lösl. in Alk., etwas lösl. selbst in Ae. Unter theilweisem Zerfall schmelzen die Kryst. zwischen 130° und 136° , und bei 138° bis 140° tritt vollständige Zersetzung in Jodsäureanhydrid, O und H_2O ein (Rammelsberg, A. B. 1867. 691); $S = 130^\circ$ (Langlois l. c.). Lautsch (J. pr. 103. 65) fand sehr abweichend von diesen Zahlen die Zersetzungs-T. zu 200° bis 210° ; seine Ueberjodsäure verwitterte ziemlich rasch bei gewöhnlicher T. an der Luft. Ueber H_2SO_4 , auch bei 100° sind die Kryst. beständig. Durch Lösen derselben in absolutem Alk. gelingt es nach Rammelsberg (A. B. 1868. 207) nicht, ein wasserärmeres Hydrat, etwa HJO_4 , zu erhalten; die alkoholische Lsg. zersetzt sich bald unter Bräunung, rascher in der Wärme als in der Kälte. Die frisch bereitete Lsg. in H_2O kann bis 100° erw. werden, ohne sich zu verändern; nach längerem Stehen färbt sie sich gelb.

Die Bildungswärme der Ueberjodsäure beträgt nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 166) für

(J, O^6 , H^5)	+ 185780 cal.	Bildung aus den Elementen
(J, O^6 , H^5 , aq)	+ 184400 „	Hydrat in wässriger Lösung
(J, O^4 , H, aq)	+ 47680 „	Partielles Anhydrid aus den Elementen
(JH, aq, O^4)	+ 34510 „	Oxydation von HJ in H_2O
(J^2 , O^7 , aq)	+ 27000 „	Anhydrid in wässriger Lösung

Die Lösungswärme für $(\text{H}_5\text{JO}_6, \text{aq})$ beträgt — 1380 cal.

Thomsen hat ferner die SG. und die Vol. von Ueberjodsäurelsgn. in H_2O von 17° bestimmt und gefunden, dass beim Auflösen in H_2O das Vol. für jedes Mol. gelöster Säure um eine konstante Grösse wächst, dass somit Ueberjodsäurelsgn. beim Verdünnen mit H_2O keine Kontraktion zeigen, wie dies bei der Jodsäure zum Theil der Fall ist. Folgende Tabelle (B. 1874. 71) gibt die erhaltenen Werthe:

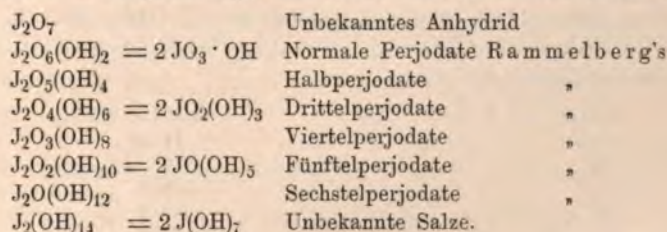
Anzahl der H_2O Mol.	SG	Mol.-Volum	Ausdehnung des H_2O
$\text{H}_5\text{JO}_6 + 20 \text{ H}_2\text{O}$	1,4008	419,77	59,77
„ + 40 „	1,2165	779,30	59,30
„ + 80 „	1,1121	1499,90	59,99
„ + 160 „	1,0570	2940,20	60,20
„ + 320 „	1,0288	5820,20	60,00

Hiernach ist das Vol. der Lsgn. von der Zusammensetzung $H_5JO_6 + aH_2O$ durch $18a + 59,6$ auszudrücken.

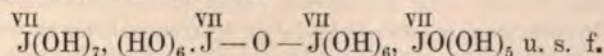
Ueber die Konstitution des Ueberjodsäurehydrats H_5JO_6 kann nicht leicht ein Zweifel entstehen, es muss die Siebenwerthigkeit des Jodatoms zugegeben und die Säure als fünfbasisch $JO(OH)_5$ angesehen werden. Da andere Hydrate der Ueberjodsäure nicht darstellbar sind, so können bei der Diskussion der Basicität der Säure und damit ihrer Konstitution nur die Salze in Betracht kommen, und diese erschweren die Lsg. der Frage, da Ueberjodsäure eine sehr bedeutende Zahl verschieden zusammengesetzter Salze liefert. Man kennt folgende Reihe von Salzen:



Rammelsberg (Vollständige Abhandlung über Ueberjodsäure und ihre Salze in P. A. 134. 134, 368, 499) hat sie in der Reihenfolge, wie sie hier angeführt sind, als normale Perjodate, Halb-, Drittel-, Viertel-, Fünftel- und Sechstel-Perjodate bezeichnet. In Gmelin-Kraut (6. Aufl. I. 2. Abthlg. 303) werden sie mit einer noch unverständlicheren Nomenklatur als Meta-, Dimeso-, Meso-, Di-, Ortho-Hyperjodsäure-Salze bezeichnet. In Graham Otto (5. Aufl. 2. Bd. I. 484) werden die diesen Salzen zu Grunde liegenden, jedoch nicht darstellbaren Hydrate von dem unbekannten Anhydride der Ueberjodsäure J_2O_7 durch Substitution der zweiwerthigen O-At. durch zwei Hydroxylgruppen abgeleitet, und so folgende hypothetische Ueberjodsäuren erhalten:



Nach den sonst geltenden Grundsätzen in unserer heutigen Nomenklatur müssten die letzten, bisher nicht bekannten Salze $J(OH)_7$ eigentlich als Neutralsalze der Orthoperjodsäure bezeichnet werden, nicht aber diejenigen der Säure $JO(OH)_5$, die vielmehr schon das erste partielle Anhydrid dieser wahren Orthosäure ist. Die Bindungen der At. unter einander sind unter Annahme der Siebenwerthigkeit des J-At. natürlich ganz ungezwungen zu erklären, und würden die Konstitutionsformeln zu schreiben sein



Nach dieser Formulierung sind von der unbekannten Orthosäure 7 Reihen von Salzen, darunter 6 Reihen saurer Salze, von der Säure $J_2O(OH)_{12}$, 6 Reihen von Salzen u. s. f. theoretisch möglich. Wenn nun auch bei weitem nicht alle Arten der möglichen Salze bekannt sind, so kennt

man thatsächlich von mehreren der angeführten Hydrate Neutralsalze wie saure Salze; von der Säure $\text{JO}(\text{OH})_5$ z. B. das neutrale Salz $\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12} = \text{JO} \cdot \text{O}_5 - \text{Ba}_5 - \text{O}_5\text{JO}$ und das saure Salz $\text{H}_3\text{Ag}_2\text{JO}_6 = \text{JO}(\text{OH})_3(\text{OAg})_2$, die bei der Darstellung der Ueberjodsäure bereits erwähnt worden sind. Streng logisch wäre es, die Ueberjodsäure als siebenbasisch, ihre partiellen Anhydride als sechs-, fünf-, vier-, drei-, zwei- und einbasisch zu betrachten, und würde dann ein vollkommener Parallelismus mit andern mehrbasischen Säuren, wie der dreibasischen Orthophosphorsäure, der zweibasischen Pyrophosphorsäure und der einbasischen Metaphosphorsäure bestehen. Für eine derartige Auffassung der Ueberjodsäure fehlt vorläufig jede rationelle Nomenklatur, da weder diejenige Rammelsberg's, noch die in Gmelin-Kraut adoptirte den hier entwickelten Grundsätzen Genüge leistet.

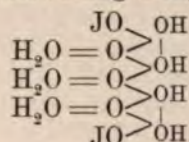
Ausser den Salzen, die sich von der oben gegebenen Reihe von Hydraten, richtiger gesagt von den partiellen Anhydriden der hypothetischen Orthoperjodsäure $\text{J}(\text{OH})_7$ ableiten, sind auch noch andere bekannt, die auf verschiedene Multipla des gleichfalls unbekannten Anhydrides J_2O_7 zurückgeführt werden müssen. Von J_4O_{14} würden sich die Zweifünftel-Perjodate Lautsch's (J. pr. 103. 65) ableiten, die man auf ein Hydrat $\text{J}_4\text{O}_9(\text{OH})_{10}$ zu beziehen hätte; ebenso Salze von der Formel $\text{J}_4\text{O}_7(\text{OH})_{14}$. Von J_6O_{21} , resp. dem Hydrate $\text{J}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}$ wären die Dreifünftel-Perjodate, von $\text{J}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_{16}$ die Dreiachtel-Perjodate, von J_4O_{28} , resp. von $\text{J}_8\text{O}_{21}(\text{OH})_{14}$ die Viersiebtel-Perjodate abzuleiten.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung der Ueberjodsäure und ihrer Salze ist Thomsen durch Bestimmung der Neutralisationswärme der Säure gekommen. Nach von ihm ausgeführten Messungen der Wärmeentwicklung bei dem Zusammenkommen von 1 Mol. Ueberjodsäure mit n Mol. KOH (Therm. Unters. 1. Bd. 244; auch B. 1873. 2) ergeben sich folgende Zahlen

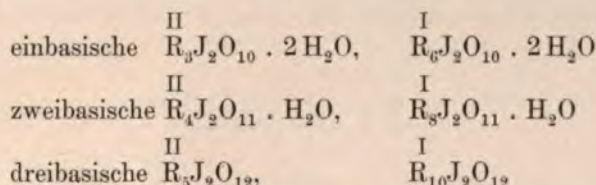
n KOH auf 1 Mol. H_5JO_6	entwickelte Wärme
1	5150 cal.
1,5	16520 "
2	26590 "
2,5	28230 "
3	29740 "
5	32040 "

und steigt hiernach die Wärmeentwicklung rasch, bis 2 Mol. KOH zugefügt sind, um darüber hinaus nur wenig mehr zuzunehmen. Es gibt das 1. Mol. 5150 cal., das 2. Mol. 21440 cal., das 3. Mol. nur mehr 3150 cal., das 4. und 5. Mol. zusammen 2300 cal. Bei den meisten von Thomsen untersuchten Neutralitätsphänomenen beträgt die Wärmeentwicklung pro Mol. angewendeten Alkalis (KOH) 13150 cal. bis 13750 cal.; bei der Ueberjodsäure macht sie $26590 : 2 = 13295$ cal. für die beiden ersten Mol. aus, und sieht Thomsen damit die Grenze der Neutralisation für erreicht an, woraus er schliesst, dass die Ueberjodsäure H_5JO_6 zweibasisch, somit $(\text{H}_3\text{JO}_4)(\text{OH})_2$ zu schreiben ist. Die drei restirenden H-At. sind in vielen Salzen durch Erw. in Form von H_2O leicht zu entfernen und wird die Formel verdoppelt, so kann sie auch $(\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden. Rammelsberg (l. c.) hat dieselbe Formel aus den Salzen direkt hergeleitet. Thomsen betrachtet

hiernach die Ueberjodsäure mit verdoppelter Formel als vierbasisch, und da an Stelle der 6 H-At. in den $3\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen unter Umständen auch Metalle treten können, muss sie weiters als zehnatomig angesehen werden. Thomsen lässt zur Erklärung der Konstitution der Ueberjodsäure J dreiwerthig, O vierwerthig sein, und schreibt



Er bezeichnet als normale Salze diejenigen von der Formel $\text{R}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{R}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, als basische Salze die übrigen, und zwar sind



Ueber die Konstitution der Ueberjodsäure ist auch zu vergleichen die von Blomstrand (J. pr. 34, 433) veröffentlichte kritische Besprechung der verschiedenen hier angegebenen Auffassungen. Zur Annahme einer höheren Basicität, als die alte Wurtz'sche Kettenformel $\text{J}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{OH}$ ergibt, sind auch Kämmerer (P. A. 138. 390) durch die Untersuchung der Salze und Ostwald (J. pr. [2] 32. 300) durch die Beobachtungen bezüglich des Leitungsvermögens wässriger Lsgn. der Ueberjodsäure geführt worden.

Ostwald findet für die molekulare Leitungsfähigkeit folgende Werthe:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
m	23,71	30,59	39,49	49,23	59,48	69,06	76,70	82,59	85,38	87,95	86,62

Man erkennt in den rasch zunehmenden Werthen der Differenzen von $\log \tan g m$ die mehrbasische Natur der Ueberjodsäure und ferner, dass sie schwächer ist als Jodsäure.

In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Ueberjodsäure einigermaßen der Jodsäure. Sie wirkt wie diese heftig oxydirend auf P, Zn, Fe, Cu, Hg. H_2S wird zu H_2SO_4 oxydirt, aus HJ und Jodiden wird J abgeschieden. SO_2 wird gleichfalls zu H_2SO_4 oxydirt, dabei geht aber die Reduktion der Ueberjodsäure nach Selmons (B. 1880. 230) nicht immer gleich weit; es können nach: $4\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HJO}_4 = 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$ und $4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{HJO}_4 = 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HJO}_3$ sowohl HJ als auch Jodsäure entstehen. Diese Reaktionen sind abhängig von Mengen- und Konzentrationsverhältnissen, sowie der Dauer der Einwirkung. Bei partieller Reduktion, wenn HJ neben HJO_3 sich bildet, tritt nach Langlois (A. ch. [3] 34. 257) und Rammelsberg (P. A. 134. 534) stets Abscheidung von J ein. Nach Selmon's kommt eine solche nur dann vor, wenn weniger als 4, aber mehr als 1 MG. Ueberjodsäure auf 4 MG. SO_2 einwirken. Wird die eine Grenze erreicht, dann voll-

zieht sich die Reaktion nach: $4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{HJO}_4 = 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HJO}_3$,
beim anderen Grenzverhältnisse nach: $4\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HJO}_4 = 4\text{H}_2\text{SO}_4$
+ HJ.

Die Perjodate sind theils schwerlöstl., theils unlöstl. in H_2O . Viele von ihnen liefern bei 300° und auch bei niedrigeren T. Jodate und O. Die Zersetzung der Salze vom Typus MJO_4 erfolgt äusserst stürmisch, oft explosionsartig; die Salze M_5JO_6 bleiben in höherer T., selbst beim Glühen unzersetzt, falls M der Alkali- oder Erdalkaligruppe angehört. Die Perjodate aller anderen Metalle hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Jodiden und Oxyden.

Erkennung. Die freie Säure und die Perjodate verhalten sich in der Hitze und gegen Reduktionsmittel wie HJO_3 resp. Jodate; nur SO_2 macht aus HJO_3 J frei, aus Ueberjodsäure nicht. AgJO_3 ist ein weisser, AgJO_4 ein brauner Niederschlag, der in HNO_3 lösl. ist.

Jod und Chlor.

Mit Cl vereinigt sich das J nur in zwei Verhältnissen, zu Monochlorjod JCl und Trichlorjod JCl_3 . Ein von Kämmerer (J. pr. 83. 83) beschriebenes Tetrachlorjod JCl_4 konnte von Hannay (Soc. [2] 11. 815) nicht erhalten werden, und ist von Kämmerer selbst (B. 1875. 489) später als sehr zweifelhaft bezeichnet worden. Dasselbe gilt von Pentachlorjod, das durch Auflösen von Trichlorid in flüss. Cl entstehen soll. Nach Hannay (Soc. 35. 169) veranlasst die Aufhebung des Druckes die sofortige Bildung von JCl_3 , so dass ein etwa existirendes Pentachlorid höchstens als sehr unbeständige Mol.-Verbindung $\text{JCl}_3 + \text{Cl}_2$ zu betrachten wäre. Auch Brenken (B. 1875. 489) konnte an stark abgekühltem JCl_3 durch Zuleiten von Cl keine Veränderung beobachten.

Chlorjod.

Monochlorjod.

JCl , MG. 161,91, 100 Thle. enthalten 78,15 J, 21,85 Cl.

Geschichtliches. Monochlorjod wurde von Gay-Lussac (A. ch. 91. 5) entdeckt.

Darstellung. Trockenem Cl wird zu trockenem J geleitet, nach Hannay (Soc. [2] 11. 810) so lange, bis das J zerfliesst, und die entstehende Masse sodann über J rektifizirt. Nach Bornemann (A. 189. 184) leitet man so lange Cl auf die Oberfläche des J, bis sich Krystalle von JCl_3 bilden, und unterwirft das Produkt sofort der fraktionirten Dest.; zuerst sublimirt JCl_3 und bei 99° bis 100° geht fast reines JCl über, das man in sofort zuzuschmelzenden Röhren aufängt. Auch durch Zuleiten von Cl, bis eine gewogene Menge J die *berechnete Menge* Cl aufgenommen hat, gelingt es, ein relativ reines

Monochlorid zu erhalten. Nach Bunsen (A. 84. 1) erhält man es durch Auflösen von J in Königswasser, Verdünnen mit H_2O und Ausschütteln der verd. Lsg. mit Ae.; durch Waschen der ätherischen Lsg. mit H_2O werden die letzten Spuren von Säure entfernt, und beim Verdunsten des Ae. bleibt das Monochlorid zurück. Werden J und Kaliumchlorat im Verhältnisse von 1:4 Thln. in einer Retorte erh., so bildet sich nach Berzelius, Schützenberger (Z. 5. 1), Hannay (Soc. [2] 11. 815) gleichfalls Monochlorid und ausserdem Kaliumjodat, Kaliumchlorat und freier O; das erhaltene Chlorid soll besonders rein sein.

Eigenschaften. Dicke, rothbraune Flüss., in hohem Grade flüchtig, erstarrt bei längerem Stehen zu langen, tafelförmigen, schwarzrothen Kryst. Ein Gehalt an Trichlorid befördert, ein solcher an J beeinträchtigt die Erstarrung (Brenken, B. 1875. 487; Bornemann, A. 189. 183). Nach Stortenbeker (O. 3. 11) gibt es zwei isomere Modifikationen, von denen αJCl bei $27,2^\circ$ ($24,7^\circ$, Hannay l. c.) βJCl bei $13,9^\circ$ schmilzt. Die β -Modifikation entsteht, wenn flüss. Monochlorid bei -10° langsam erstarrt; sie ist unbeständig und geht bei Berührung mit einem Kryst. der α -Modifikation in diese über. S. 25° nach Trapp (J. pr. 63. 100) und Bornemann (l. c.), nach Schützenberger (l. c.) 30° . SG. nach Hannay (l. c.) bei 16° 3,222, nach Thorpe (Soc. 37. 141) bei 0° 0,18223. Sied. nach Hannay $100,5^\circ$ bis $101,5^\circ$, nach Thorpe $101,3^\circ$, SG. bei dieser T. 2,88196. D. nach Hannay bei $120^\circ = 80,24$, bei $512^\circ = 83,2$, ber. 81,2. JCl besitzt einen stechenden, gleichzeitig an Cl und J erinnernden Geruch, reizt die Schleimhäute heftig, schmeckt sauer, stark zusammenziehend, und wirkt ätzend auf die Epidermis. Beim Erh. erleidet es theilweisen Zerfall in JCl_3 und J_2 (Kane, J. pr. 11. 250; Bornemann l. c.). Der Dampf des JCl gibt schon bei 40° in einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspectrum, das ca. 20 feine Linien von nahezu gleicher Stärke zeigt; ihr gegenseitiger Abstand nimmt vom äussersten Roth, wo sie beginnen, bis etwas jenseits D., wo sie endigen, ab; ausserdem finden sich im Gelb zwei ziemlich starke Linien (Gernez, C. r. 74. 660).

In HCl ist JCl ohne Abscheidung von J lösl. (Bornemann l. c.); H_2O zersetzt es sofort in HCl und HJO_3 nach: $5JCl + 3H_2O = 5HCl + HJO_3 + 2J_2$. Nach Schützenberger (C. r. 84. 389) bildet sich ausser diesen drei Produkten noch eine gelbe flüchtige Verbindung $JCl.HCl$, die nach Schering (D. 256. 323) auch beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von 5 Thln. J und 20 Thln. H_2O bis zur Sättigung entsteht. Vollständige Ueberführung von J in Jodsäure tritt nur ein, wenn 10 Thle. H_2O auf 1 Thl. J vorhanden sind; in konz. Lsgn. scheidet sich Jodsäure neben Jodtrichlorid aus (Bornemann l. c.). Mit den wässrigen Lsgn. der Alkalien gibt JCl nach Gay-Lussac entsprechend $5JCl + 6KOH = 5KCl + KJO_3 + 3H_2O + 2J_2$ Alkalijodat und freies J; ist Alkali im Ueberschuss vorhanden, so entstehen Jodat und Jodid. Nach Grüneberg (J. pr. 60. 172) gibt JCl mit Kalilauge $KClO_3$ und J. Beim Erh. mit KJ entsteht freies J nach: $KJ + JCl = KCl + J_2$; bei der Einwirkung von NH_3 bilden sich Jodstickstoff und NH_4Cl . Mit unterchloriger Säure und den Hypochloriten bilden sich nach Henry (B. 1870. 899) unter Chlorentwicklung Jodsäure, resp. Jodate. Wässriger H_2S und SO_2 zersetzen JCl unter Bildung von J (Vogel,

Kastn. Arch. 10. 119), CuO und PbO_2 scheiden aus der konz. Lsg. des JCl viel O und etwas J aus unter Bildung von Cu_2J_2 und PbJ_2 (Kane), HgCl_2 bildet HgJ_2 und JCl_3 (Kane), wenig SnCl_2 scheidet J aus und bildet SnCl_4 (Kane). JCl ist in Alk. mit intensiv gelber Farbe lösl. Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. 90. 841 und 91. 195) für festes Chlorjod $+6700$ cal., für gasförmiges $+12100$ cal.; nach Thomsen (Therm. Unters. 2. Bd. 307) beträgt die Bildungswärme für flüss. JCl 11650 cal.; die Differenz seines Werthes von dem Berthelot's erklärt sich durch die von letzterem angewendete unzuverlässige Methode.

Trichlorjod.

JCl_3 , MG. 233,65, 100 Thle. enthalten 54,39 J, 45,61 Cl.

Geschichtliches. JCl_3 wurde zuerst von Gay-Lussac durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten.

Bildung und Darstellung. JCl_3 bildet sich leicht aus J durch Einwirkung von überschüssigem Cl . Da es leicht Cl und JCl einzuschliessen vermag, so erhält man nur dann ein reines Produkt, wenn J oder JCl bei mässig höherer T. in einem langsamen Strome von Cl verflüchtigt werden. Brenken (B. 1875. 487) empfiehlt, in eine dreihalsige Woulfesche Flasche aus einer in den mittleren Tubulus eingepassten kleinen Retorte Joddampf, durch einen der beiden andern Hälse einen Strom von Cl aus weitem Zuleitungsrohre eintreten zu lassen; das Cl muss stets im Ueberschusse gehalten werden. Das JCl_3 setzt sich als citronengelbes krystallinisches Pulver an den Wänden der Flasche an, und muss mit einem starken Spatel von Glas oder Porzellan abgelöst werden. Zur Darstellung kleiner Mengen JCl_3 empfiehlt Brenken kleine Glasröhren, die an mehreren Stellen vor der Lampe eingeschnürt worden sind; in den Theil des Rohres, der dem Chlorentwicklungsapparate zunächst ist, wird das J gethan, die andern Theile des Rohres dienen zum Aufsammeln des Chlorids und werden am besten sofort nach dem Hineinsublimiren entsprechender Mengen durch beiderseitiges Abchmelzen der Einschnürungen geschlossen.

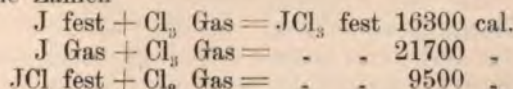
Nach Christomanos (B. 1877. 434) erhält man aus Cl und J , selbst wenn dieses noch so fein vertheilt worden ist, niemals reines JCl_3 , sondern es bildet sich auf dem J eine dasselbe umhüllende Decke von JCl_3 , welche die durchgreifende Wirkung des Cl hemmt. Auch aus angeblich ganz reinem JCl_3 entsteht selbst in zugeschmolzenen Röhren nach einigen Tagen braunes flüss. Monochlorid, ohne dass freies Cl auftritt; die Erscheinung ist somit nicht als Dissociation des JCl_3 aufzufassen, sondern hat ihren Grund in einer nachträglichen Wirkung des JCl_3 auf das darin befindliche unveränderte J . Eine vollkommene Wirkung des Cl wird zwar bei der Reaktion desselben auf Joddampf (vergl. Brenken) erreicht; doch weitaus sicherer ist es, Cl auf HJ einwirken zu lassen, wobei $\text{HJ} + 2\text{Cl}_2 = \text{JCl}_3 + \text{HCl}$ geben. Christomanos empfiehlt, den HJ in mit Cl gefüllte Cylinder oder tiefe Flaschen eintreten zu lassen. Sofort beim Zusammentreffen der beiden Gase bildet sich ein weisser dichter Nebel von HCl ,

in welchem sich goldgelbe Flimmerchen strahlenartig nach den Wänden der Gefässe bewegen. Arbeitet man mit einem Strome von luftfreiem Cl, so erfolgt jedesmal Entzündung des HJ, der mit rother Flamme verbrennt; wenn spontane Entzündung nicht eintritt, so erfolgt sie sicher, wenn man den Strom von HJ etwas erw. Auch umgekehrt lässt sich durch Einleiten von Cl, das man aus engem Glasrohre austreten lässt, in HJ Entzündung des Cl herbeiführen. Wenn HJ im Ueberschusse vorhanden ist, so erscheint der Salzsäuredampf röthlichviolett gefärbt, und sehen dann die darin schwebenden Kryställchen des Trichlorids besonders schön aus.

JCl₃ entsteht ferner bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Jodsäureanhydrid nach: $J_2O_5 + 2PCl_5 = 2JCl_3 + 2Cl_2 + P_2O_5$ (Brenken l. c.), sowie durch Einwirkung von PCl₅ auf JBr₃ (Soubeiran, J. pharm. 23. 49) und von HJO₃ auf HCl nach: $2HJO_3 + 10HCl = 2JCl_3 + 6H_2O + 2Cl_2$. Die Reaktion erfolgt sowohl mit trockenem HCl, wie auch mit konz. wässriger HCl oder einem Gemisch von verd. HCl und konz. H₂SO₄ (Serullas, Ditte, A. 156. 335).

Eigenschaften. Die Bildungswärme beträgt nach Thomsen (Therm. Untersuch. 2. Bd. 307) für direkte Bildung aus (J, Cl³) 21490 cal. und (JCl, Cl²) 15660 cal.

Berthelot (C. r. 90. 841 und 91. 195) hat aus indirekten Bestimmungen die Zahlen



abgeleitet.

JCl₃ bildet pomeranzengelbe lange Nadeln, die sich bei längerem Aufbewahren in grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln umwandeln; durch Sublimation wird es als citronengelber kryst. Körper mit einem Stiche ins Orange erhalten (Christomanos l. c.), oder als schön gelbe dünne Blättchen (Hannay, Soc. 35. 169). Nach Stortenbecker (O. 3. 11) sind vielleicht zwei verschiedene Krystallformen anzunehmen. Nach Christomanos ist das SG. 3,1107.

Den S. in Luft oder indifferentem Gase fand Brenken (l. c.) bei 25°; ebenso Trapp (J. 1854. 310), Christomanos (l. c.) bei 33°; L. Meyer (B. 1877. 648) hat die Richtigkeit der letzteren Angabe bestritten. Ueber den S. erh., zeigt JCl₃ Dissociation; in einer Atmosphäre von Cl bei gewöhnlichem Drucke tritt dieselbe nach Brenken bei 67° ein, bei 60° erfolgt Rückbildung des JCl₃; beim Erh. in einem mit Cl gefüllten zugeschmolzenen Glasrohre erfolgt selbst bei 86° keine Dissociation. Nach Melikoff (B. 1874. 490) tritt selbst bei Ueberschuss von Cl unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 77° vollständige Dissociation in JCl und Cl₂ ein. Christomanos gibt an, dass JCl₃ bei 47,5° vollständig vergast ist, wenn es unter Normaldruck in Luft, CO₂ oder Cl erwärmt wird, dass aber im zugeschmolzenen Rohre, somit unter höherem Drucke, der S. verschieden und von der Menge der Substanz abhängig ist; bei 100° erfolgt unter Sieden Zersetzung in JCl + Cl₂. Nach L. Meyer (l. c.) tritt überhaupt Schmelzung nicht ein, sondern sofort Dissociation, deren Verlauf von Druck, T.,

Anwesenheit von Cl beeinflusst wird, und welche sich zwischen 25° und über 80° vollzieht. Stortenbecker (O. 3. 11) gibt an, dass unter starkem Drucke in einer Chloratmosphäre der S. zu 101° gefunden wird und dass JCl_3 als Gas nie existirt, sondern beim Vergasen vollständig dissociirt.

JCl_3 ist ausserordentlich flüchtig; bei -12° tritt durch Ueberleiten eines Stromes trockener Luft bedeutende Gewichtsverminderung ein. Der Geruch ist stechend, es wirkt nicht so heftig auf die Schleimhäute wie JCl , die Haut ätzt es stärker als J, und die von JCl_3 hervorgebrachten Flecken schwinden durch Waschen mit NH_3 nicht (Christomanos l. c.).

Nach Riedel (Arb. des Kais. Ges.-Amtes. 2. 466) hat es, in wässriger Lsg. 1:1000 angewendet, stark antiseptische Eigenschaften und tödtet selbst widerstandsfähige Bacillensporen in relativ kurzer Zeit; dabei ist es nicht so giftig, dass bei seiner Verwendung Intoxikationen zu befürchten wären.

In H_2O ist Trichlorid nach Bornemann (l. c.) zum Theil unverändert lösl., so dass es aus einer Lsg. durch Abdampfen im Vakuum wieder erhalten wird, zum Theil zerfällt es mit H_2O nach: $2\text{JCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HJO}_3 + \text{JCl} + 5\text{HCl}$ (Schützenberger, Z. 5. 1, Trapp, J. pr. 63. 108), ohne jodige Säure zu bilden, wie man erwarten sollte. Da JCl_3 mit Alkalien Jodat neben sich ausscheidendem J liefert, folgert Philipp (B. 1870. 4), dass JCl_3 überhaupt keine selbstständige Verbindung, sondern eine Molekularverbindung von $\text{JCl} + \text{Cl}_2$ ist. Nach Christomanos wird es aus einer wässrigen Lsg. durch vorsichtiges Zufügen von konz. H_2SO_4 als Anfangs käsiger weisser, nachher pomeranzengelb und dichter werdender Niederschlag gefällt. Wird J in H_2O suspendirt und Cl eingeleitet, so löst es sich unter Bildung von JCl_3 auf; nach Bornemann (l. c.) bedarf es hiezu um so mehr Cl, je grösser die angewendete Menge H_2O ist. Wenn auf 1 Thl. J 10 Thle. H_2O genommen werden, so bildet sich beim Sättigen mit Cl nur Jodsäure; aus konz. Lsgn. scheidet sich neben Jodsäure auch JCl_3 aus. Die wässrige Lsg. von JCl_3 bläut Stärkelsg. nicht direkt, sondern erst auf Zusatz von Zinnchlorür. In Benzol löst es sich mit dunkel kirschrother Farbe; mit Schwefelkohlenstoff zerfällt es nach Hannay (Ch. N. 37. 224) nach: $4\text{CS}_2 + 6\text{JCl}_3 = 2\text{CCl}_4 + 2\text{CSCl}_2 + 3\text{S}_2\text{Cl}_2 + 3\text{J}_2$ unter Bildung von Chlorkohlenstoff, Kohlenstoffsulfochlorid, Chlorschwefel und freiem J. In HCl ist es nach Bornemann ohne Ausscheidung von J lösl., auf Jodsäureanhydrid und -Hydrat ist es ohne Wirkung (Brenken l. c.). H ist nach Christomanos bei gewöhnlicher T. ohne Einwirkung; bei mässig erwärmtem JCl_3 erfolgt Bildung von $\text{JCl} + 2\text{HCl}$; wird dagegen erh. H zu JCl_3 geleitet, so geräth dieses ins Glühen und es bilden sich HCl , HJ und J. In einer NH_3 -haltigen Atmosphäre bildet es dichte weisse Nebel; mit NH_3 im Ueberschusse entstehen Jodstickstoff, NH_4Cl und NH_4J (Christomanos); festes K entzündet sich nicht sofort damit, dekrepitirt aber heftig beim Reiben mit einem Glasstabe; HgO gibt beim mässigen Erwärmen HgCl_2 und HgJ_2 , das entweichende Gas enthält Cl und O, vielleicht auch Chlormonoxyd Cl_2O (Brenken l. c.). In wässriger Lsg. mit Ag_2O geschüttelt, liefert es AgCl und Jodsäure, mit überschüssigem Ag_2O in der Wärme auch überjodsaures Silber (Philipp l. c.). Die Chlorirung

organischer Substanzen wird durch JCl_3 ausserordentlich gefördert; sie schreitet bei Gegenwart desselben weiter vor als ohne dieselbe.

Wird das J im Trichlorid dreiwertig genommen, so ist seine

—Cl

Konstitution J—Cl ; soll die Verbindung vom einwertigen J abgeleitet

—Cl

werden, so muss sie als Molekularverbindung $\text{JCl} + \text{Cl}_2$ angesehen werden; die leichte Dissociirbarkeit der Verbindung würde zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, auch die von Philipp (l. c.) betonte Nichtbildung von Joditen mit Alkalien.

JCl_3 wirkt stark desinfizierend und wird als Arzneimittel benutzt.

Bromjod.

Monobromjod.

JBr ; MG. 206,30; 100 Thle. enthalten 61,34 J, 38,66 Br.

Zwischen J und Br ist nur die eine Verbindung bekannt, die von Bornemann (A. 189. 183) zuerst rein dargestellt worden ist, während die von Balard (A. ch. 32. 337) und Löwig (P. A. 14. 485) erhaltenen Produkte dies nicht waren.

Die Bildung von JBr erfolgt durch direkte Vereinigung der Elemente bei gewöhnlicher T., indem man Br in mässigem Ueberschusse zu J zutreten lässt und nachher zur Entfernung des unverbunden gebliebenen Br einen Strom trockenen CO_2 darüberleitet; beim Erkalten hinterbleibt JBr als kompakte Masse von der Farbe des J. Es kryst. beim Sublimiren in farrenkrautähnlichen Aggregaten, die bei 36° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung destilliren. Es riecht stark nach Br, greift die Schleimhäute heftig an und färbt die Epidermis gelbbraun. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es unverändert mit rothbrauner Farbe lösl., auch in H_2O löst es sich theilweise unverändert, theilweise tritt Zerfall ein; doch ist die Menge des ausgeschiedenen J viel geringer als bei Monochlorjod. Stärkekleister wird rothbraun gefärbt. Der Dampf des JBr ist in einer Schicht von 30 cm Dicke nach Gernez (C. r. 74. 1190) himbeerfarben, und gibt ein Absorptionsspectrum mit sehr feinen Linien in Roth, Orange und Gelb.

Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. 90. 841 und 91. 195) für $\text{J fest} + \text{Br flüssig} = \text{JBr fest}$ 2470 cal., für $\text{J fest} + \text{Br fest} = \text{JBr fest}$ 2340 cal.

Das von Löwig beschriebene Hydrat $\text{JBr} + \text{H}_2\text{O}$ existirt nach Bornemann (l. c.) nicht; er erhielt in niedriger T. immer nur Krystalle von Eis und JBr . Versuche, ein an Br reicheres Produkt JBr_3 zu erhalten, fielen immer negativ aus; wenn auch Br im Ueberschusse angewendet wurde, schieden sich aus der rothbraunen Flüss. beim Abkühlen nur feste Massen von JBr neben dem unverbundenen Br ab.

Fluor.

Fl; AG. 19,06; MG. wahrscheinlich 38,12, entsprechend der Molekularformel Fl_2 ; W. 1.

Geschichtliches. Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) und Agricola (Mitte des 16. Jahrh.) erwähnen den Flussspath, der als Zuschlag beim Schmelzen von Erzen angewandt wurde. Das Leuchten des Flussspathes beim Erw. wird zuerst von Elsholz 1677 erwähnt. Die Aetzung von Glas durch Flussspath und Vitriolöl war 1670 einem Nürnberger Künstler Schwanhardt bekannt geworden; die ätzend wirkende Substanz wurde 1771 von Scheele als eine eigenthümliche Säure angesprochen. Da Scheele anfangs in gläsernen Apparaten operirte, so hatte er statt Flusssäure Kieselfluorwasserstoff in Händen gehabt, und erst bei Wiederholung der Versuche in Bleigefäßen (auf Anregung von Meyer in Stettin) erhielt er 1781 wirklich HFl. Als Wasserstoffverbindung wurde der Körper erst von Ampère 1810 bezeichnet und das darin enthaltene Element, das er als Phtor, $\varphi\theta\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ zerstörend, benannt haben wollte, neben das Cl und J gestellt.

Das Fl selbst hat erst 1886 Moissan durch Elektrolyse von wasserfreiem HFl erhalten, nachdem bis dahin wohl alle Versuche, dieses Element zu isoliren, fehlgeschlagen hatten.

Vorkommen. Fl findet sich nicht im freien Zustande in der Natur, hingegen als CaFl_2 im Flussspath oder Fluorit, und als $\text{Al}_2\text{Fl}_6 \cdot 6\text{NaFl}$ im Kryolith, als Fluorcerium im Fluocerit, als Fluoryttrium mit Fluorcalciumcerium im Yttrocerit, als Fluorcerium mit Ceriumkarbonat und Lanthankarbonat im Hamartit. Kleine Mengen von Fl finden sich im Apatit $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}(\text{Fl}_2\text{Cl}_2)$, den unreineren Arten von Calciumphosphaten, Phosphorit, Staffelit, Sombrierit, in Verbindung mit Silikaten im Amphibol, Amianth, Apophyllit, Chondroit, Magnesia- und Kaliglimmer, Lepidolith, Leukophan, Pyrochlor, Kapholith, Topas, ferner in manchen Feldspathen, Arragoniten, Kalkspathen, in oolithischem und tertiärem Kalkstein. Rammelsberg (A. B. 1880. 777) hat Fl auch in den letzten Mutterlaugen der Sodafabrikation nachgewiesen, und zwar findet es sich in diesen als $\text{NaFl} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Ob die aus dem Flussspath von Wölsendorf, der beim Zerschlagen einen *intensiven Geruch* zeigt, entstehende gasförmige Substanz etwa freies Fl ist, das sich durch Dissociation des darin enthaltenen Certetra-

fluorides (vergl. Brauner, B. 1881. 1944) bildet, ist ungewiss; Schafhäutl (J. 1858. 738) hat dieses Gas für unterchlorige Säure, die sich aus $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ bildet, Schrötter (J. 1860. 58) für Ozon, Schönbein für Antozon gehalten. Kleine Mengen von Fluorcalcium finden sich in den Knochen des Menschen und der Säugethiere (Berzelius, Nicklès, J. pharm. [3] 38. 182; Heintz, P. A. 77. 267; Zalesky, J. 1866. 757; Göbel, J. 1862. 549; Greene, J. 1853. 615; Claus, J. 1852. 987; Baumert, J. 1851. 595), im Email der Zähne (Morechini 1803; Hoppe, J. 1862. 547; Wicke, A. 90. 100); an diese Stellen kann das Fl nur durch das Blut gelangen und demzufolge muss es auch in der Nahrung, den Pflanzen, sowie der Milch der Herbivoren, vorkommen; im Blute und im Gehirn hat es Horsford (A. 139. 202), in der Milch Wilson (Ch. G. 1850. 366) gefunden. Fl wurde von Salm-Horstmar in der Asche von Lycopodium (0,4%), von Wilson in Equisetum, Bambusa, in Holz, Stroh u. s. w., auch in Steinkohle nachgewiesen. Auch im Meer- und Flusswasser sind Spuren von Fluorverbindungen gefunden worden (Nicklès, Journ. Pharm. [3] 38. 182; Mène, C. r. 50. 731; Pflughaupt, Dissert. Göttingen 1863; Wilson, J. 1849. 611; Forchhammer, J. 1849. 612; 1850. 621; Marchand, J. Pharm. [3] 38. 131).

Darstellung. Moissan (C. r. 102. 1543, 103. 203, 256) erhielt Fl durch Elektrolyse von HFl , der nach Fremy (A. ch. [3] 47. 5) durch Erh. von KFl.HFl unter Anwendung grösster Vorsicht wasserfrei dargestellt worden war. Der Apparat bestand aus einem U-Rohr aus Pt, an dessen beiden Schenkeln Röhren aus Pt zur Ableitung der bei der Elektrolyse auftretenden Gase angebracht waren. Die beiden Schenkel waren mit Stöpseln aus Flussspath verschlossen, durch welche die drahtförmigen Elektroden hindurchgingen. Die — El. bestand aus reinem Pt, die + El. aus einer Legirung von 90 Pt und 10 Ir. Das Rohr wurde sorgfältig getrocknet und mit Chlormethyl gekühlt. Der flüss. HFl wurde bei -23° dem Strom von 20 grossen Bunsenelementen ausgesetzt. Völlig wasserfreier HFl hält einen Strom von 25 Ampère völlig an; bei Gegenwart von wenig H_2O leitete HFl den Strom unter Zersetzung des H_2O und Bildung von Ozon, bis er wasserfrei geworden war. Um den HFl leitend zu machen, wurde vor Schliessung des Stromes eine kleine Menge von getrocknetem und geschmolzenem Kaliumwasserstofffluorid zugesetzt. In dieser Weise geht die Zersetzung kontinuierlich vor sich, man erhält am — Pole H, am + Pole Fl. Statt reinem HFl kann auch reines, völlig trockenes Kaliumwasserstofffluorid elektrolysiert werden.

Nach den Mittheilungen Moissan's über die Darstellung des Fl ist verständlich, weshalb alle früheren Versuche zur Isolirung desselben keinen oder zweifelhaften Erfolg haben konnten.

Davy (Gilb. Ann. 35. 452) leitete Cl über Fluorsilber bei höherer T. in einer Glasröhre; es bildete sich AgCl und O. Wahrscheinlich war nicht jede Spur von H_2O bei diesem Versuche ausgeschlossen und das entstandene Fl hatte auf dieses zersetzend gewirkt. Bei derselben Zersetzung im Platingefässe entstand Fluorplatin, weshalb Davy die Anwendung von Gefässen aus Flussspath zur Darstellung von Fl vorschlug. Die Brüder Knox (J. pr. 9. 118; vergl. Pfaundler, A. W.

46. 258) erwärmten trockenes Fluorquecksilber mit trockenem Cl in einem mit einer Platte von Flussspath bedeckten Flussspathgefässe, und erhielten neben Hg_2Cl_2 ein grüngelbes Gas, das an der Luft keine Nebel bildete und eine aufgelegte Glasplatte anätzte. Dieses Gas könnte Fl gewesen sein, doch ist das zweifelhaft, da nach Finkener (J. pr. 89. 143) Fluorquecksilber nicht wasserfrei zu erhalten ist. Bei der Elektrolyse von wasserfreiem HFl unter Anwendung einer + Elektrode aus Kohle erhielten die Brüder Knox (J. pr. 20. 172) an dieser ein farbloses, Lackmus bleichendes und Au langsam angreifendes Gas. Louyet (Pharm. C. Bl. 1847. 321) zersetzte Fluorquecksilber in Gefässen aus Flussspath mit Cl in höherer T.; das von ihm erhaltene Gas war farblos, griff Glas nicht an, zersetzte H_2O schon bei gewöhnlicher T. und verband sich mit Ausnahme von Au und Pt mit allen Metallen. Ein von Kämmerer (J. pr. 85. 457) in einer luftleer gemachten und zugeschmolzenen Röhre durch Einwirkung von J auf wasserfreies AgFl erhaltenes, farbloses Gas wirkte auf Hg nicht ein und kann nach Moissan keinesfalls Fl gewesen sein. Fremy (A. ch. [3] 47. 5) gibt an, durch Einwirkung von O und Cl auf CaFl_2 , das in einer Platinröhre zum Glühen erh. wurde, ein Gas erhalten zu haben, das Glas stark angriff, von KOH absorbiert wurde, aus Jodiden J abschied und H_2O zersetzte.

Dass durch Einwirkung von Flussspath auf Braunstein und H_2SO_4 (Baudrimont, J. pr. 7. 447) oder von Flussspath auf Kaliumhyperpermanganat und H_2SO_4 (Phipson, J. pr. 88. 63), sowie durch Einwirkung von Kryolith auf Bleisuperoxyd und pyroschwefelsaures Kalium (Reinsch, N. Jahrb. Pharm. 12. 1) kein Fl erhalten werde, unterliegt keinem Zweifel, da nur bei absolutem Ausschlusse jeder Spur von Feuchtigkeit Fl frei erhalten werden kann, sonst aber stets HFl und O_3 oder O entstehen. Bei der Elektrolyse von KFl. HFl vermochte Gore an der Platinanode kein Gas zu beobachten (B. 1869. 62; 70. 38; 71. 131). Das Gas, welches Prat (J. 1867. 175) durch Erh. von KFl mit KClO_3 oder KNO_3 erhielt und für ein Gemenge von Fl und O hielt, ist nach Cillis (J. 1868. 176) lediglich O.

Eigenschaften. Fl ist nach Moissan (C. r. 109. 937) ein Gas von höchst unangenehmem, einigermassen an unterchlorige Säure erinnerndem Geruche; es zeigt in 1 m langer Schicht eine Farbe ähnlich der des Cl und kein Absorptionsspectrum; das leuchtende Spectrum, welches entsteht, wenn Funken zwischen in Flussspathstopfen eingeschlossenen Golddrähten überspringen, zeigt 13 Linien, sämmtlich im rothen Theile des Spectrum. Das SG. des H = 0,06927 gesetzt, fand Moissan (C. r. 109. 861) im Mittel SG. des Fl = 1,265, ber. für Fl_2 1,316.

Fl hat das grösste Bestreben, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Si verbrennt in Fl mit grossem Glanz zu SiFl_4 ; ebenso kryst. B, wenngleich schwieriger als Si, zu Borfluorid, Se und Sb vereinigen sich mit Fl unter Erglühen; S entzündet sich darin, auch J gibt eine blasse Flamme. H_2O wird (Moissan, C. r. 109. 937) schon in der Kälte zersetzt. Lässt man zu in einer 0,5 m langen Platinröhre enthaltenem Fl etwas H_2O treten, so entsteht eine solche Menge von O_3 , dass die Röhre von einem indigblauen Gase erfüllt erscheint. Die Farbe hält nur einige Minuten an und verschwindet dann infolge der Zer-

setzung des O_2 . Metalle werden weniger energisch angegriffen, weil das oberflächlich entstehende Metallfluorid die weitere Einwirkung des Gases hindert. Hg bindet Fl quantitativ zu Quecksilberfluorür. Pulverförmiges Fe und Mn brennen nach gelindem Erhitzen unter Funkensprühen; ebenso erglühen K und Na unter Bildung von Fluoriden. Reiner nicht geglähter Lampenruss vereinigt sich mit Fl bei gewöhnlicher T. unter Erglühen (Moissan, C. r. 110. 276); von Staub befreite Holzkohle bei 50 bis 100°; Eisengraphit reagiert erst bei Dunkelrothgluth, Ceylengraphit und Retortenkohle bei Rothgluth. Diamant wird auch bei dieser T. nicht angegriffen. Stets entsteht gasförmiges Kohlenstofffluorid CF_4 . Alk., Ae., Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Petroleum fangen in Berührung mit Fl sofort Feuer, Kork verkohlt sofort darin.

Das AG. des Fl wurde von Davy (Phil. Trans. 1814. 64) durch Ueberführen von Fluorcalcium in Calciumsulfat zu 18,82 ($O = 16$) gefunden; Berzelius hatte (1818) aus der Analyse von $AgFl$ und $BaFl_2$ 19,168 und 19,165 erhalten; Louyet fand (A. ch. [3] 25. 291) auf gleichem Wege 19,0, Dumas (A. ch. [3] 55. 169) aus den Fluoriden von Ca, K und Na und ebenso De Luca (C. r. 51. 290) 18,96, alle diese Zahlen nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883). Christensen (J. pr. 35. 541) untersuchte Manganifluorammonium Mn_2Fl_6 , $4NH_4Fl$ jodometrisch und erhielt für $H = 1$ $Fl = 18,96$, für $O = 16$ $Fl = 18,99$. Moissan (C. r. 111. 570) verwandelte kryst. $NaFl$, synthetisches $CaFl_2$ und $BaFl_2$ in die Sulfate und fand unter Zugrundelegung der Aeq. für $Na = 23,05$, $S = 16,037$ und $O = 8$, für die drei ausgeführten Reaktionen in derselben Reihenfolge $Fl = 19,04$ bis 19,08, 19,02 bis 19,08, 19,05 bis 19,09. Er sieht die Mittelzahl 19,05 als die richtigste an.

Die W. des Fl wird gewöhnlich $= 1$ gesetzt; doch nehmen Blomstrand (Chemie der Jetztzeit. Heidelberg. 1869. 210 und 341) wegen der sauren Fluoride und Thomsen aus dem gleichen Grunde, wie auch auf Grund der bei der Sättigung von Kieselsäure mit HFl beobachteten Wärmeentwicklung das Fl zweierwerthig, das AG. $= 38$, und schreiben die Flusssäure HFl_2H .

Fluorwasserstoff.

Flusssäure.

HFl , in wässriger Lsg. wahrscheinlich H_2Fl_2 ; MG. 20,06;
100 Thle. enthalten 4,99 H, 95,01 Fl.

Geschichtliches. HFl wurde zum ersten Male rein in wässrigem Zustande 1784 von Scopoli unter Anwendung von silbernen, innen vergoldeten Gefässen dargestellt; vergl. auch bei Fl (S. 579).

Darstellung. Fl und H vereinigen sich noch leichter als Cl und H. In dem von Moissan (C. r. 103. 203 und 256) zur Darstellung des Fl benutzten Apparat erfolgte nach Abstellung des Stromes, der zur Elektrolyse des HFl gedient hatte, eine Vereinigung von Fl und

H unter Explosion bei gewöhnlicher T., obwohl das Licht in dem Metallgefässe kaum eine chemische Wirkung geäussert haben konnte.

Um ganz reinen, wasserfreien HFl zu erhalten, wird nach Fremy (A. ch. [3] 47. 5) Kaliumwasserstofffluorid bei 100° getrocknet, und in einer Platinschale sofort über H_2SO_4 in das Vakuum, in dem sich überdies einige Stangen frisch geschmolzenen KOH befinden, gebracht. Das KOH wird durch 14 Tage jeden Morgen erneuert, der Druck auf höchstens 2 mm erhalten und die vollständige Austrocknung des Salzes noch dadurch befördert, dass es täglich in einem eisernen Mörser frisch zerrieben wird. Erst wenn es ganz staubtrocken ist, wird es in einer frisch ausgeglühten Platinretorte zuerst ganz mässig erh., um eine ganz schwache Entwicklung einzuleiten. Das anfangs auftretende Gas, welches noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten könnte, wird getrennt aufgefangen, und erst nach einiger Zeit das bei stärkerem Erh. sich bildende Gas in eine Platinvorlage geleitet, die in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee gekühlt wird. (Vergl. Gore, Soc. [2] 7. 368.) Nach Louyet (Pharm. C. Bl. 1847. 321) bildet sich auch beim Erh. von AgFl im Wasserströme nach: $2 AgFl + H_2 = Ag_2 + 2 HFl$, sowie bei Einwirkung von trockenem H_2S auf $PbFl_2$ wasserfreier HFl.

Flussspath, $CaFl_2$, und Kryolith, $Al_2Fl_6 \cdot 6 NaFl$ geben bei mässigem Erw. mit konz. H_2SO_4 in Gefässen aus Pt oder Pb HFl neben Gips, resp. Alaun und Natriumsulfat: $CaFl_2 + H_2SO_4 = 2 HFl + CaSO_4$; $Al_2Fl_6 \cdot 6 NaFl + 6 H_2SO_4 = 12 HFl + Al_2Na_2(SO_4)_4 + 2 Na_2SO_4$.

Zur Darstellung grösserer Mengen nicht absolut reiner, wässriger HFl aus Flussspath und konz. H_2SO_4 dient ein tiegelartiges Bleigefäss mit bleiernem helmartigem Aufsätze und seitlicher Ansatzröhre. Die beiden Theile des Apparates werden durch Gipsbrei gedichtet; das entweichende Gas wird in H_2O aufgefangen. Pb wird durch HFl nur ganz wenig angegriffen, da das zuerst entstehende $PbFl_2$ auf dem Metalle fest haftet und eine fernere Einwirkung der Säure hindert. Die Beschickung soll aus einem nicht allzu dicken Brei von Flussspath und konz. H_2SO_4 , nach Luboldt (J. pr. 76. 330) aus 1 Thle. $CaFl_2$ und 2 Thln. konz. H_2SO_4 , bestehen, um Erstarren der Masse und Schmelzen des Pb zu vermeiden. Bei Benutzung einer Platinretorte empfiehlt Stuart (Am. Chem. 1872. 2. 384) dem Flussspath Gips zu gleichen Gewichtsmengen zuzusetzen, weil sich dann der Rückstand ohne Beschädigung des Metalles leicht entfernen lässt. Zur Aufsammlung der rohen HFl in H_2O werden meist nach Städeler Flaschen aus Guttapercha benutzt. Sie sind billig, doch ist die Säure, die längere Zeit darin aufbewahrt wird, stets mehr oder weniger mit Bestandtheilen der Guttapercha verunreinigt. Besser sind Flaschen aus Hartkautschuk. Enthält der Flussspath Metallsulfide (mit denen er gewöhnlich zusammen vorkommt), so wird die wässrige Säure H_2S -haltig, und trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von S; nicht zu konz. Säure kann durch Papier filtr. werden. Enthält der Flussspath Kieselsäure, Quarz oder Silikate, so geht Kieselfluorwasserstoffsäure in das Destillat über, die durch einfache Dest. der rohen Säure nicht entfernt werden kann. Man muss die Kieselfluorwasserstoffsäure durch KFl als schwerlösl. Kaliumsalz fällen und nach dem Dekantiren die Säure dest., oder man verd. sie mit H_2O , wodurch Kieselsäurehydrat gefällt wird, filtrirt und stellt Kaliumhydrofluorid KHFl dar, welches durch Dest. zersetzt wird.

Zur Darstellung reiner wässriger HFl aus käuflicher fällt man nach Gore (Soc. [2] 7. 368), aus der verd. rohen Säure Schwermetalle (besonders Pb) durch H_2S , Kieselflussssäure durch Kaliumkarbonat, dekantirt, entfernt durch Silberkarbonat etwa vorhandenen H_2S , filtr. und dest. aus einem Bleiapparate mit Platinrohr. Thorpe und Hambly (Soc. 55. 103) lassen die käufliche Säure mit übermangansaurem Kalium dest., verwandeln sie sodann durch K_2CO_3 oder KOH in Kaliumhydrofluorid, unterwerfen dieses nach dem Trocknen einer Dest. aus einem Platinapparate und fangen die Säure in H_2O auf. Hamilton (Ch. N. 60. 252) dest. Rohsäure aus einem Bleitopfe mit darauf passender verbleiter Eisenplatte und kondensirt die höchstens 25%ige Säure in einem Kühler mit dünnwandigem Kautschukschlauch statt des üblichen Kühlrohres; die zuerst übergehende Säure lässt man in H_2O treten, bis keine Kieselsäure sich mehr ausscheidet und wechselt dann die Vorlage. Um auch aus kieselsäurehaltigem Flussspathe von SiFl_6H_2 freie HFl zu erhalten, lässt man das Gemenge von CaFl_2 und H_2SO_4 einige Tage vor der Dest. in der Kälte stehen bis alles Si als SiFl_4 entwichen ist. Befindet sich während der Dest. das H_2O , welches die übergehende HFl aufnehmen soll, in einer innerhalb der topfartigen mit Helm und Abzugsrohr versehenen Vorlage frei stehenden Platinschale, so erhält man auch mittelst eines bleiernen Destillirapparates bleifreie Säure (Briegleb, A. 111. 380; Strohmeyer, A. 100. 96; Dexter, Z. 1866. 512).

Eigenschaften. Reiner HFl ist sehr dünnflüss. und beweglich, farblos, siedet bei $19,5^\circ$ (Fremy; Moissan l. c.), erstarrt bei $-102,5^\circ$ zu einer durchsichtigen kryst. Masse, wird in noch niedrigerer T. weiss und undurchsichtig und schmilzt bei $-92,3^\circ$ (Olszewski, M. 7. 371); SG. bei $12,78^\circ$ 0,9879, H_2O von gleicher T. = 1 gesetzt. (Gore l. c.). Er ist äusserst hygroskopisch und bildet an feuchter Luft dichte weisse Nebel. Seine D. haben Thorpe und Hambly (l. c.) oberhalb 88° konstant und entsprechend der Formel HFl gefunden. Mallet (A. 3. 189 auch Ch. N. 44. 164) erhielt jedoch bei einer nach Dumas in einem innen mit Paraffin überzogenen Glasballon ausgeführten Bestimmung bei 30° D. = 39,32 entsprechend der Formel H_2Fl_2 . Die Säure scheint sich demnach bei niedriger T. zu polymerisiren. Zwischen 26° und 88° nimmt D. allmählich ab.

Die Bildungswärme fanden Berthelot und Moissan (C. r. 109. 209) für $\text{H} + \text{Fl} = \text{HFl Gas} + 37,6 \text{ Cal.}$, $\text{H} + \text{Fl} = \text{HFl gelöst} + 49,4 \text{ Cal.}$

Nach Bleekrode (P. A. [2] 3. 161) ist sie ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität; nach Gore leitet sie bei Anwendung von Platinelektroden den galvanischen Strom besser als reines Wasser; nach Hittorf (P. A. [2] 4. 374) leitet sie überhaupt nicht (vergl. Moissan, C. r. 103. 203 und 256).

Der Dampf der HFl wirkt äusserst ätzend, ebenso heftig wirkt die flüss. Säure, die auf der Haut anfangs weisse Flecken, später schlecht heilende Geschwüre hervorruft; in grösserer Menge eingeathmet wirkt der Dampf der Säure tödtlich.

Die wasserfreie Säure wirkt bei niedriger T. (-29° bis -18°) nicht auf die Metalle mit Ausnahme der Alkalimetalle, auch nicht auf die Metalloide ein. Die nicht ganz wasserfreie bildet aus Si , In , Fe ,

Ta deren Fluoride und H. Mit den Anhydriden der H_3PO_4 , H_2SO_4 , Vanadsäure und Molybdänsäure verbindet sie sich sehr energisch; Borsäure wird in Fluorbor, Kieselsäure, nach Gore bloss feinvertheilte gefällte, in Fluorsilicium verwandelt. Aus den Chloriden des P, Sb, Ti, den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden, sowie den meisten Bromiden und Jodiden werden die betreffenden Halogene durch das Fl der HFl verdrängt. Auf organische Substanzen wirkt sie heftig zerstörend; der Dampf verkohlt Holz, Kork, Papier, und greift selbst Kautschuk, Guttapercha, Wachs heftig an; Terpentinöl wird unter explosionsartiger Einwirkung in eine rothe Flüss. verwandelt; Paraffin widersteht dagegen der Säure.

In H_2O ist die wasserfreie HFl lösl. Ihre konz. wässrige Lsg. ist eine an der Luft rauchende, farblose, stark ätzend wirkende Flüss., die sich ähnlich der HCl verhält. Durch Erh. wird aus einer konz. Säure ein an Säure reicheres, aus verd. dagegen ein an H_2O reicheres Gemenge von Säure und H_2O verflüchtigt; die zurückbleibende Säure hat nach Bineau SG. 1,15 und enthält fast konstant 35,9 % HFl, d. i. soviel als dem Hydrate $\text{HFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Nach Roscoe ist diese Säure nicht als ein solches Hydrat zu betrachten, da der Gehalt dieser Säure vom Drucke während des Siedens abhängig ist. Der Destillationsrückstand enthält je nach dem Drucke zwischen 36 und 38 % HFl, und gibt über Kalk noch bis auf einen Gehalt von 32,5 bis 33,7 % Säure ab, wogegen eine schwächere Säure sich bis zu einem Gehalt von 32,2 bis 32,4 % konz. H_2O , das nur wenig HFl enthält, zeigt einen wesentlich niedrigeren Gefrierpunkt als reines H_2O (Gore).

Nach Gore (Lond. Soc. Proc. 17. 256) liefert die Elektrolyse verd. Lsgn. von HFl am $+$ Pole nur O_3 , indem nur das H_2O zerlegt wird; in konz. Lsgn. von 80 % Gehalt dagegen wird HFl zerlegt, und das vorübergehend frei werdende Fl verbindet sich mit dem Pt der Elektrode zu Fluorplatin.

Die wässrige Lsg. des HFl wirkt ähnlich wie die gleiche Lsg. des HCl; sie löst Metalloxyde, Hydroxyde und alle Metalle, die mit HCl H entwickeln, überdies Cu und Ag, die von HCl nicht angegriffen werden, zu Fluoriden. Auch Si, Zr, B, Ta gehen in Lsg.; HFl wirkt in freiem Zustande, wie auch in Form des K-, Na-, NH_4 -Salzes, sogar der Kieselfluorwasserstoff-Verbindungen, stark antiseptisch; eine Lsg. von 0,6 % Na_2SiF_6 wirkt energischer als eine Lsg. von 0,17 % HgCl_2 (Thomsen, Ch. N. 56. 132); eine geringe Menge von HFl wirkt verzögernd auf die Vergärung der Dickmaische (Heinzelmänn, Zeitschr. Spir. Ind. 13. 267), wie auch der Melasse (derselbe, ib. 13. 247).

Anwendung findet HFl zur Zersetzung von Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen. Auf kryst. Kieselsäure, Quarz, wirkt sie nach Mac Intosh (Ch. N. 54. 102) viel langsamer als auf wasserhaltige amorphe Kieselsäure, Opal, ein. Die Wirkung auf freie wie in Verbindungen vorkommende Kieselsäure ist chemisch dieselbe und erfolgt nach: $\text{SiO}_2 + 4\text{HFl} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glas, ein Gemenge von Calciumsilicat und Natrium- und Kaliumsilicat, wird von HFl geätzt, die glatte Oberfläche erscheint nach der Einwirkung durch Lsg. von Kieselsäure zerfressen. Gasförmiger HFl erzeugt matte, HFl-Lsg. selbst in konz.

Form bei Anwesenheit oder Abwesenheit von konz. H_2SO_4 stets durchsichtige Aetzungen. Als Ursache der Mattätzungen ist nach Reinitzer (D. 262. 322) die oberflächliche Bildung kleiner Kryställchen der Ca-, Na- und K-Verbindungen der Kieselfluorwasserstoffsäure erkannt worden. Für Theilungen von Thermometern, Büretten, Eudiometern etc. zieht man Aetzungen mit gasförmigem HFl vor, weil dadurch die Ablesungen an solchen Instrumenten sehr erleichtert sind. Der Glasgegenstand, auf dem eine Skala, Theilung u. s. w. eingezätzt werden soll, wird mit einer Schicht eines Körpers (Wachs mit Mastix etc.) überzogen, der von HFl nicht angegriffen wird; man ritzt in denselben möglichst scharf die Theilstriche ein, um das Glas blosszulegen und setzt den Gegenstand bei gewöhnlicher T. den sich aus einem Brei von Flussspath und viel konz. H_2SO_4 entwickelnden Dämpfen in möglichster geringer Entfernung aus. Zur Erzielung sehr feiner Aetzungen genügt die Einwirkung während ca. 5 Min.; gröbere Theilungen (Büretten etc.), die mit freiem Auge abgelesen werden, erfordern eine längere Einwirkung. Nach beendeter Aetzung wird der geätzte Gegenstand sofort gut mit H_2O abgespült und dann der Deckgrund entfernt. Durch das Abspülen werden die letzten Spuren von HFl , wie auch die gebildeten Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt, und die geätzten Striche erscheinen scharf begrenzt. Geschieht dies nicht, so sieht die Theilung gewöhnlich zerfressen aus.

Bei der Analyse von Silicaten entwickelt man HFl in Bleitöpfen mit doppeltem Boden, von denen der untere mit Flussspath- H_2SO_4 -Brei bedeckt wird, indess auf dem oberen durchlöcheren die Platinschalen oder Tiegel mit den aufzuschliessenden Substanzen sich befinden, oder man verwendet ein Gemenge rückstandsfreier HFl -Lsg. und konz. HCl , und überlässt die aufzuschliessenden Körper 1 bis 2 Tage der Wirkung der Säure bei gewöhnlicher oder nur mässig höherer T. Wenn ein solcher Aufschluss als gelungen gelten soll, so müssen die Silicate völlig gelöst sein. (Näheres in allen grösseren Handbüchern der analytischen Chemie.)

Konstitution. HFl wird gewöhnlich als einbasische Säure, die sich von dem einwerthigen Fl ableitet, betrachtet. Wie oben angegeben, liegen Zahlen vor, die diese Molekulargrösse bestätigen (Thorpe und Hambly), wie auch solche, die die doppelte Molekulargrösse, somit die Formel H_2Fl_2 (Mallet) ergeben. Letztere Zahl ist insofern von Wichtigkeit, als sie mit der Monovalenz des Fl nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

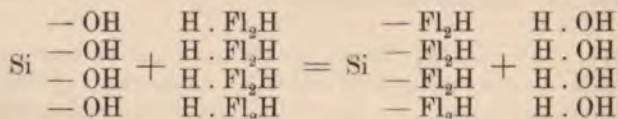
Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869. 210 und 341) findet einen Beweis für die Formel H_2Fl_2 in der Zusammensetzung der sogen. sauren Fluoride von der Formel H_2RFl_2 , die er nicht als Molekularverbindungen $\text{RFl} \cdot \text{HFl}$ ansieht, sondern von einem zweiwerthigen Fl mit dem AG. 38 ableitet und als Analoga des H_2O und H_2S als $\text{H}-\text{Fl}_2-\text{R}$ betrachtet.

Die sich sonst so sehr ähnlichen Körper Cl , Br , J , Fl zeigen in weitaus der grösseren Zahl von Verbindungen, die von ihnen bekannt sind, die grösste Uebereinstimmung; in einzelnen Fällen dagegen ergeben sich zwischen den Verbindungen des Fl und denen der anderen Halogene sehr bemerkliche Differenzen.

So sind die Silberverbindungen von Cl, Br und J in H_2O unlösl., AgFl dagegen lösl.; die Verbindungen von Cl, Br und J mit den Metallen der Erdalkalien und mit Cu lösl., die entsprechenden Fluorverbindungen dagegen unlösl. Während in diesen Salzen somit keine Uebereinstimmung bezüglich der Eigenschaften zu konstatiren ist, sind viele lösl. Cl-, Br-, J-Metalle mit den entsprechenden Fluorverbindungen isomorph. Aus den Untersuchungen Thomsen's über die Wärmeentwicklung bei der Umsetzung von HFl mit Kieselsäure und Borsäure (Thermochem. Unters. 2. Bd. 415 und 421) ergibt sich, dass HFl in wässriger Lsg. wie eine einbasische Säure HFl_2H reagirt. Wird Kieselsäure in wässriger Lsg. mit HFl zusammengebracht, so wächst die Wärmetönung proportional mit der Menge von HFl, bis dieselbe 8 Mol. HFl auf 1 Mol. $Si(OH)_4$ beträgt, über diese Menge hinaus bis zum Verbrauche von 10 Mol. HFl nimmt sie pro Mol. HFl etwas ab und ist mit dem 10. Mol. HFl beendigt, wie dies aus der von Thomsen gegebenen Tabelle ersichtlich ist.

n	(SiO_2 , Aq, n HFl, Aq)
2,46	13664 cal. = n 5547 cal.
4,92	28008 " = n 5693 "
6,00	33084 " = n 5514 "
7,38	42768 " = n 5795 "
8,00	45108 " = n 5639 "
9,84	49140 " = n 4994 "
10,00	51408 " = n 5141 "
12,00	49104 " = n 4092 "

Die Wärmeentwicklung für das 8. bis 10. Mol. HFl beträgt nur etwa die Hälfte der für das 1. bis 8. Mol. entwickelten. Thomsen vergleicht die Reaktion zwischen Kieselsäure und HFl mit derjenigen zwischen einer Säure und einer Base und drückt den Vorgang durch das Schema:



aus und kommt zu dem Schlusse, dass in wässriger Lsg. die Fluorwasserstoffsäure $H.Fl_2H$, das $Fl_2 = 38$ zweiwerthig ist. Versuche mit Borsäure stehen mit dieser Annahme im Einklange.

Die Neutralisationswärme der HFl durch NaOH fand Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 158) gleich 16272 cal., somit grösser als für irgend eine andere Säure.

Diese auffallend hohe Neutralisationswärme zeigt nach Petersen (O. 4. 384) HFl auch anderen Basen gegenüber, und wurden folgende Werthe beobachtet:

KOH	NaOH	LiOH	TlOH
16150 cal.	16270 cal.	16400 cal.	16440 cal.

die somit innerhalb der Fehlergrenzen sich bewegend, als gleich angesehen werden dürfen. Werden die Hydroxyde von Ba, Sr und Ca in

solcher Verdünnung angewendet, dass es nicht zur Ausscheidung der betreffenden Fluoride kommt, so sind auch die Werthe für diese Basen nicht sehr verschieden von den vorstehend gegebenen. Kommt es dagegen in konzentrirteren Lsgn. zu Fällungen, so sind die Präcipitationswärmen verschieden und betragen für

BaFl ₂	SrFl ₂	CaFl ₂
1900 cal.	2100 cal.	2700 cal.

Die Differenzen zwischen den Neutralisationswärmen von Al, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mg mit HF1 und HCl sind sich nahezu gleich, und betragen im Mittel 5207 cal. mit 0,5 bis 0,6 % grösster Abweichung vom Mittel für das Co.

Die Avidität der HF1 für NaOH ist nach Thomsen (Therm. Unters. 1. Bd. 159) ausserordentlich gering, = 0,05, wenn die der HNO₃ oder HCl, die gleich sind, gleich 1 gesetzt wird.

Beim Ueberleiten von HCl über KFl in der Kälte wird nach Berthelot und Guntz (C. r. 98. 395 und 463) alles Fl durch Cl verdrängt, so dass KCl und HF1 entstehen; in höherer T. verdrängt dagegen umgekehrt Fl das Cl. In Lsgn. werden dieselben Reaktionen beobachtet, jedoch ist die Vertheilung der Säuren auf das Metall eine ungleiche. Wie gegen HCl verhält sich HF1 auch gegen HNO₃.

HF1 gibt neutrale und saure Salze, ausserdem viele Doppelsalze, in denen Fluoride von Metallen sowohl mit Fluoriden anderer Metalle, wie auch nichtmetallischer Elemente verbunden sein können.

Jodpentafluorid.

JFl₅; MG. 221,84; enthält in 100 Thln. 57,04 J, 42,96 Fl.

Dieser Körper, die einzige bekannte Fluorverbindung mit einem der anderen Halogene, ist von Gore (Ch. N. 24. 291) und Mac Ivor (Ch. N. 32. 229) durch Einwirkung von J auf AgFl in Platingefässen erhalten worden. Sie ist eine farblose, leichtflüchtige Flüss. ohne Einwirkung auf Hg und glühendes Pt.

Glas wird bei 60°, kryst. Si bei Rothglühhitze, Pt bei Gegenwart von geschmolzenem AgFl angegriffen. An der Luft raucht diese Substanz und zerfällt mit H₂O heftig nach der Gleichung: JFl₅ + 3H₂O = HJO₃ + 5HF1.

Die Halogene im Allgemeinen.

Cl, Br, J zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unverkennbare gegenseitige Beziehungen, denen das natürliche System der Elemente auch entsprechend Rechnung trägt. Sie gehören

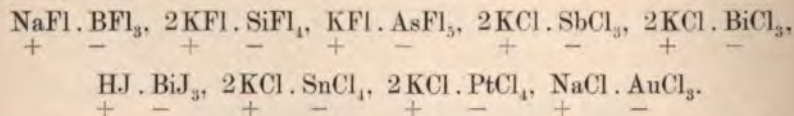
in diesem mit Fl der VII. Gruppe an. Fl zeigt als erstes Glied dieser Gruppe ähnlich wie Li, Be, B, C, N und O, die ersten Glieder der vorhergehenden Gruppen, gegenüber den andern Gliedern derselben Gruppe grössere Differenzen in seinem Verhalten als diese unter einander. Diese aparte Stellung des Fl kommt namentlich in dem Mangel einer Sauerstoffverbindung, in den Löslichkeitsverhältnissen der Fluoride, die in vielen Fällen — CaFl_2 , BaFl_2 , SrFl_2 , MgFl_2 , Al_2Fl_6 , AgFl u. s. w. — in geradem Gegensatze zu denen der Chloride, Bromide und Jodide stehen, ferner in der Existenz zahlreicher sogen. saurer Fluoride, der relativ beständigen Bor- und Kieselfluorwasserstoffsäure und endlich in den thermischen Erscheinungen, welche die Fluorverbindungen darbieten, zum Ausdrucke.

Fl, Cl, Br und J besitzen ausgesprochene Eigenfarben, deren Intensität von Element zu Element mit steigendem AG. zunimmt. In ähnlicher Weise wachsen mit den AG. die SG. der flüss., bezw. festen Elemente sowie der Metallglanz, während die Löslichkeit in H_2O und die Schmelzbarkeit abnehmen. Im gasförmigen Zustande nehmen sie unter den Gasen, deren Moleküle wie das der Halogene aus 2 Atomen bestehen, eine besondere Stellung ein. Während das Verhältniss der beiden spez. Wärmen $\left(K = \frac{C_p}{C_v}\right)$ bei O_2 , N_2 , H_2 , CO , NO , HCl nach Regnault zwischen 1,402 und 1,420, nach Masson zwischen 1,390 und 1,409 liegt, findet Strecker $K_{\text{Cl}} = 1,323$, $K_{\text{Br}} = 1,293$, $K_{\text{J}} = 1,294$ und $\gamma_{\text{Cl}} = 0,2138$, $\gamma_{\text{Br}} = 0,2358$ und $\gamma_{\text{J}} = 0,2350$, wobei unter γ die spez. Wärme bei konstantem Vol., bezogen auf Luft, deren $C_v = 0,1684$ angenommen ist, bedeutet.

Demnach ist beim freien Cl, Br und J das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle zur Gesamtenergie ein anderes als bei den übrigen Gasen mit zweiatomigen Molekülen; während es bei diesen etwas grösser als 0,6 ist, liegt es bei den Halogenen um ein Geringes unterhalb 0,5 (Strecker, P. A. [2] 13. 20). Gleiches gilt auch (Strecker, P. A. [2] 17. 85) von den Verbindungen der Halogene unter einander.

Nach Schalfjew (B. 1885. 96) sind die spez. Vol. der Halogene — für gebundenes Cl 21,24, für freies 27, für gebundenes Br 24,27, für freies 30, für gebundenes J 26, für freies 27 — im Allgemeinen Multipla von 3.

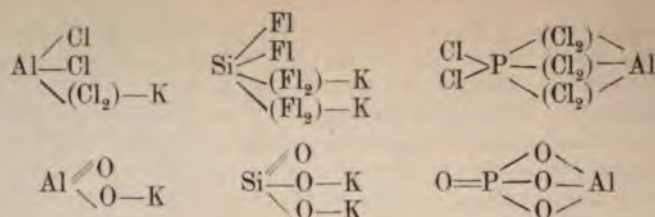
Horstmann (Theoret. Chemie, Braunschweig 1885. 340) hebt die Analogie zwischen Halogendoppelsalzen einerseits und Sauerstoffsowie Sulfosalzen andererseits hervor. Die Doppelhalogenide enthalten ausser Halogen meist zwei Bestandtheile von mehr oder minder entgegengesetztem chemischen Charakter, z. B.:



Negativ treten hier dieselben Elemente auf, die sich mit O zu säurebildenden Oxyden vereinigen. Dass in den Halogendoppelsalzen in einzelnen Fällen Grundstoffe, die Sauerstoff- oder Sulfosäuren zu bilden im Stande sind, ganz fehlen, wie in: 2KFl. FeFl_3 , 2KCl. FeCl_3 ,

$2\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2$, $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2$, $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$, $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2$, $2\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$, $\text{HFl} \cdot \text{NaFl}$, oder dass sogar beide mit Halogen verbundene Metalle negativen Charakter zeigen wie in: $\text{JCl} \cdot \text{PCl}_5$ und in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SCl}_3$, stört nach Horstmann diesen Parallelismus nicht, wenn man berücksichtigt, dass der chemische Charakter mancher Elemente den Halogenen gegenüber sich wohl etwas anders äussern kann als dem O oder dem S gegenüber. Bei Annahme der ausschliesslichen Einwerthigkeit der Halogene, die jedoch jetzt ziemlich allgemein fallen gelassen wurde, würden die Doppelhalogenide als blosse Molekularverbindungen erscheinen, während in den Sauerstoff- und Schwefeldoppelsalzen durch die mehrwerthigen O- oder S-Atome eine wirkliche Atomverkettung herbeigeführt wird. Zur Erklärung des atomistischen Zusammenhaltes der Doppelhalogenide die Mehrwerthigkeit der Halogene in diesen Verbindungen anzunehmen, geht jedoch nach Horstmann angesichts des Umstandes nicht an, dass zwar vielerlei für die Polyvalenz der Halogene gegenüber dem O und vielleicht auch gegenüber anderen negativen Elementen, nichts aber für die Mehrwerthigkeit gegenüber den Metallen spreche. Es bleibe daher nichts übrig, als anzunehmen, dass die Verbindungsfähigkeit gewisser Elemente durch den Hinzutritt eines positiveren Bestandtheiles grösser werde, als sie gegen die negativen Halogene allein sei, und dass die in Rede stehenden Doppelverbindungen sich in ähnlicher Weise bilden wie: NH_4Cl aus NH_3 . Die Erklärung würde für Doppelsalze wie: BiCl_4K , SbCl_4K , und insofern Pt und Fe zur VIII. Gruppe des natürlichen Systems der Elemente gehören, daher auch sechs- und achtwerthig auftreten könnten, für K_2PtCl_6 , K_2FeCl_4 und selbst $\text{K}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_{10}$ hinreichen. In den meisten anderen Fällen müsste man jedoch annehmen, dass die Verbindungsfähigkeit mehrwerthiger Elemente durch den Gegensatz der anderen sättigenden Bestandtheile in den Doppelhalogeniden über jene Grenze hinaus erhöht werde, welche gleichartigen Bestandtheilen gegenüber eingehalten wird. So wäre Mg vierwerthig in KMgCl_3 , Hg vierwerthig in KHgJ_3 und beide Elemente sechswerthig in K_2MgBr_4 und K_2HgBr_4 , Cu sechswerthig in K_2CuCl_4 , Sn achtwerthig in K_2SnCl_6 , Au und Ag fünfwerthig in HAuCl_4 und K_2AgJ_3 , Bi und Sb siebenwerthig in K_2BiCl_5 , K_2SbCl_5 , As sogar neunwerthig in K_2AsFl_7 . Auch Remsen (Am. Chem. 11. 291) hebt die Analogie von Haliddoppelverbindungen mit den Verbindungen je zweier entsprechender Oxyde hervor, so des K_2SiFl_6 mit K_2SiO_3 , des NaAlCl_4 mit NaAlO_2 , des FePCL_3 mit FePO_4 , und weist darauf hin, dass wenn ein Haloid eines Alkalimetalles mit dem eines anderen Elementes sich zu einer Doppelverbindung vereinigt, die Zahl der Moleküle Alkalihaloid, die sich mit einem Molekül des anderen Haloids verbindet, niemals grösser und im Allgemeinen kleiner ist als die Zahl der Halogenatome des letzteren Haloids.

Seine Ausführungen bezüglich der entgegengesetzten Funktion der beiden in den Doppelhaloiden an Halogen gebundenen Elemente decken sich mit denen Horstmanns. Den atomistischen Zusammenhalt in solchen Verbindungen erklärt er jedoch im Gegensatz zu Horstmann durch die Annahme, dass je zwei mit einander verbundene Halogenatome in den Doppelhaloiden dieselbe Rolle spielen, wie die bivalenten O-Atome in den O-Salzen. Seine Anschauungsweise wird durch die nachfolgenden Formeln verdeutlicht:



Auf Ammoniumdoppelhaloide erstreckt sich diese Interpretation von Remsen nicht, weil unter ihnen, durch die Natur des N bedingt, complexere Verbindungen vorkommen als unter den anderen Doppelhaloiden.

Remsen dehnt seine Betrachtungsweise auch auf die Konstitution einfacher Halogenverbindungen aus. Nach ihm ist z. B. Aluminium-

chlorid als $\text{Al} \begin{array}{c} (\text{Cl}_2) \\ \diagup \\ (\text{Cl}_2) \\ \diagdown \\ (\text{Cl}_2) \end{array} \text{Al}$ aufzufassen. Dadurch werde erklärlich, war-

um diese Verbindung zwar bei hoher T. eine der Formel AlCl_3 , oberhalb des Sied. aber eine höhere D. zeige. Sie sei auch geeignet, das Verhalten des AlCl_3 bei der Friedel-Craft'schen Reaktion zu erklären (?).

Die Gleichartigkeit im physikalischen Verhalten findet sich auch bei den Verbindungen des Cl, Br und J vor. So weist Long (P. A. [2] 9. 613) darauf hin, dass HCl, HBr, HJ das gleiche Diffusionsvermögen, das gleiche Leitungsvermögen für den galvanischen Strom und sehr naheliegende Lösungswärmen besitzen.

Die kryst. Verbindungen der 3 Elemente mit Metallen sowie mit Metallen und O sind bei gleicher Zusammensetzung isomorph und zeigen analoge Löslichkeitsverhältnisse.

Auch in ihren chemischen Eigenschaften zeigen die Halogene, von Fl abgesehen, und ihre Verbindungen vielfache Analogien, und in den Aeusserungen ihres Vereinigungsbestrebens mit anderen Elementen eine regelmässige Abstufung, welche deutlich auf die Zusammengehörigkeit von Cl, Br und J hinweist. Die Grundstoffe erscheinen in ihren stabilen H- und Metallverbindungen einwerthig. Die Existenz von allerdings leicht zersetzlichen (Perchloriden) Perbromiden und Perjodiden sowie von Metallchloridchlorwasserstoffsäuren lässt in gleicher Weise die Annahme eines grösseren Werthes für die Valenz dieser Elemente zu. In den O-Verbindungen und O-Säuren kommt man zum Theile besser aus, wenn man an der Monovalenz der Halogene festhält, zum Theile, wenn man die Möglichkeit ihrer Tri-, Penta- und Heptavalenz zugibt. Das Vereinigungsbestreben von Cl, Br und J mit H und mit den Metallen folgt im Wesentlichen einer andern, gewissermaassen entgegengesetzten Regel wie das mit O. Während jenes mit steigenden AG. der Halogene fällt, demnach beim Cl am stärksten, beim J am schwächsten sich erweist, ist dieses beim J am grössten, beim Cl am kleinsten. Demzufolge verdrängt Cl sowohl das Br als das J in ihren H- und Metallverbindungen (Gay-Lussac, H. Davy, Balard), das Br aber nur das J (Balard). Hier sei daran erinnert, dass nach Davy AgFl durch Cl in AgCl , nach den Brüdern Knox Hg_2Fl_2 in derselben Weise

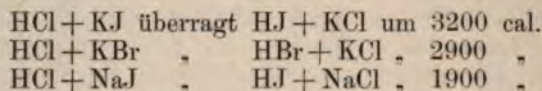
in Hg_2Cl_2 umgewandelt wird. Das Fl ordnet sich daher dieser Regel nicht unter (siehe Fl). Das für H- und Metallverbindungen geltende Gesetz gilt auch bezüglich der Verdrängung des Br durch Cl aus seinen Verbindungen mit S und P (Balard).

Dieses Verdrängungsgesetz wird jedoch scheinbar von mancherlei Bedingungen, unter denen die Reaktion verläuft, beeinflusst, und ist bei den Metallverbindungen auch abhängig von der Natur des mit dem Halogen verbundenen Metalls. So findet Potilizin (B. 1879. 2369), dass bei Einwirkung eines Ueberschusses von Br in der Hitze aus den Chloriden des Li, Na und K einerseits, des Cu, Sr, Ba, Hg, Pb andererseits Mengen von Cl verdrängt werden, die den AG. der Metalle proportional sind, und zwar in derselben Reihenfolge: 1,84, 5,56, 9,76; 2,5, 5,21, 7,78, 12,12, 12,43 % des im Chloride enthaltenen Cl. Später fand Derselbe (B. 1882. 918; Bl. [2] 38. 258), dass die aus Metallchloriden durch wachsende Mengen des einwirkenden Br verdrängten Quantitäten Cl anfangs proportional sind den Quadratwurzeln aus den die Anzahl der Aequivalente von Br angehenden Werthen, dann in langsamerer Weise wachsen und schliesslich konstant bleiben.

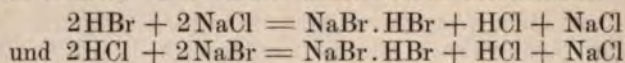
Der Thatsache, dass AgBr und AgJ durch Glühen im Chlorstrome in AgCl umgewandelt werden, steht die Beobachtung von Julius (Fr. 1883. 523) gegenüber, dass nicht bloss AgJ, sondern auch AgCl durch anhaltendes Erhitzen in einem mit Bromdampf beladenen Luftstrome in AgBr umgewandelt wird, und dass selbst AgCl und AgBr durch mehrstündiges Glühen in Joddampf sich vollständig in AgJ überführen lassen. In geringerem Grade findet eine derartige „rückläufige“ Verdrängung des Cl durch Br im BaCl_2 und in KCl statt (Berthelot, C. r. 1882. 94. 1619). Berthelot nimmt als Ursache derselben gewisse sekundäre Prozesse an, wie die Bildung von BrCl, KBr_3 , BaBr_6 . Die Reaktionen bleiben wegen der Dissociation dieser sekundär entstandenen Produkte begrenzt. Das Zustandekommen der sekundären Produkte bedingt die rückläufige Verdrängung des Cl durch Br, insofern als ohne dasselbe der Prozess mit negativer Wärmetönung verlaufen müsste und somit nach dem Principe des Arbeitsmaximums unmöglich wäre, wie aus Nachstehendem erhellt: Die Bildung von flüss. BrCl aus den gasförmigen Bestandtheilen verläuft mit einer Wärmetönung von + 4600 cal. Die Wärmetönung der Umwandlung von AgCl in AgBr beträgt – 1500 cal., die der Reaktion: $\text{AgCl} + 2\text{Br}(\text{Gas}) = \text{AgBr} + \text{BrCl}$ somit – 1500 cal. + 4600 cal. = 3100 cal. Dazu kommt noch, dass die Bildungswärme der Doppelverbindung AgCl.AgBr gleichfalls positiv ist. In ähnlicher Weise interpretirt Berthelot die Bildung von KBr aus KCl und BaBr_2 aus BaCl_2 . Die gegenseitige Verdrängung der Halogene unter einander sowie der Halogene und des O regelt sich überhaupt nach dem Principe der grössten Wärmetönung unter gegebenen Verhältnissen (Berthelot, C. r. 86., 87. und 90. 893), ebenso die gegenseitige Verdrängung der Halogenwasserstoffsäuren (Berthelot, C. r. 92. 488).

Im Allgemeinen werden Chloride durch HBr zersetzt. Doch kann sich infolge sekundärer Verbindungen die Reaktion in einzelnen Fällen unter bestimmten Bedingungen auch umkehren. HJ verdrängt sowohl HBr als HCl aus ihren Metallsalzen im vollkommenen Einklange mit der oben genannten thermischen Regel. Die Bildungswärme des Systems

HCl + AgJ übertrifft die von HJ + AgCl um 13300 cal. (vergl. Sainte Claire-Deville, C. r. 42. 894), die von HCl + AgBr ist der Bildungswärme von HBr + AgCl um 7000 cal. überlegen, und die Differenz der Wärmetönungen der beiden Systeme HBr + AgJ und HJ + AgBr beträgt +6300 cal. Weniger gross sind die Differenzen bei den Alkalisalzen:



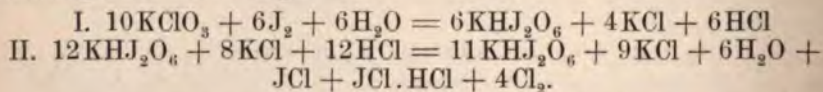
Hingegen ist die Bildungswärme des Systems HCl + NaBr nahezu gleich der des Systems HBr + NaCl. In Fällen der letzten Art kann ein geringer Unterschied in den spez. Wärmen und selbst in der physikalischen Konstitution hinreichen, um das thermische Vorzeichen mit der T. zu ändern. Die beiden umkehrbaren Reaktionen:



verlaufen beide mit der gleichen Wärmetönung von +10800 cal., aber NaBr.HBr ist in Wirklichkeit dissociirt. Infolge dessen ist die Verdrängung von HCl durch HBr und die umgekehrte Reaktion begrenzt und der relative Betrag, in welchem sich beide abspielen, schwankt mit der T., dem Drucke u. s. w.

In jenen Verbindungen von Cl, Br und J, in denen diese Elemente direkt an O gebunden sind, kehrt sich das Verdrängungsgesetz um. So entbindet J aus einer Lsg. von KClO_3 Cl unter gleichzeitiger Bildung von KJO_3 (Millon, A. ch. [3] 9. 408; Jacquelin, A. ch. [3] 30. 332), und ähnlich verhält sich J gegen eine Lsg. von HClO_3 , HBrO_3 und HClO_4 (Kämmerer, P. A. 138. 390, 406, 410). Ferner verdrängt das Br das Cl aus HClO_3 unter Bildung von HBrO_3 . Die von Kämmerer behauptete Bildung von HBrO_4 durch Wechselwirkung von Br und HClO_4 wurde in der Folge bestritten. Hingegen wirkt J auf trockenes ClO_2 gar nicht, bei Gegenwart von H_2O nur wenig ein (Kämmerer), ebenso nur in geringem Maasse Br auf HClO_3 . Br und HClO_3 , Br und ClO_2 sind gleichfalls entgegen der Regel ohne Einwirkung. Dass Cl auf HBrO_3 , HJO_3 und Ueberjodsäure, Br auf HJO_3 und Ueberjodsäure nicht wirken, steht wieder mit der Regel im Einklange. Beim Schmelzen von KClO_3 mit KJ bis nahe zur Zersetzungst. entsteht KJO_3 (Stas). In derselben Weise setzen sich BaJ_2 und 2KClO_3 um (Kämmerer, J. pr. 79. 94). KClO_3 mit KBr geschmolzen, liefert nach Kämmerer KBrO_3 und KCl.

Die Bildung von KJO_3 oder richtiger von KHJ_2O_6 durch Einwirkung von J auf KClO_3 erfolgt nach Basset (Ch. N. 62. 97) nicht durch einfache Substitution des Cl durch J, sondern in zwei Phasen nach folgenden Gleichungen:



Um I. einzuleiten, ist eine kleine Menge freier Säuren nöthig. Im neutralen Zustande färbt sich die Lsg. des Chlorats durch J nur braun und kann 1 Stunde auf 80° erwärmt werden, bevor die Jodfarbe

verschwindet. Dann geht die weitere Umsetzung von zugeführtem J bis zu der durch I. gegebenen Menge schnell vor sich. Die Phase II. tritt erst beim Eindampfen der Flüss. nach Beendigung der Phase I. ein.

Nach Potilizin (Žurn. russk. fiz. chim. obšč. 19. I. 385) wirkt Cl stufenweise intensiver auf NaBrO_3 , KBrO_3 , $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ unter Bildung von MCl , MBr , HClO_3 , HBrO_3 , Br . Die Reaktion verläuft in ihrem primären Stadium wahrscheinlich nach: $5\text{MBrO}_3 + 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{MCl} + 5\text{HBrO}_3 + \text{HClO}_3$, in ihrem sekundären nach: $\text{NaCl} + \text{HBrO}_3 = \text{NaBrO}_3 + \text{HCl}$ und $\text{HBrO}_3 + \text{HCl} = \text{HBr} + \text{HClO}_3$. Bei Abwesenheit von H_2O verläuft die Umwandlung sehr viel langsamer, leicht in wässriger Lsg. beim Erhitzen im geschlossenen Rohre. Ob wirklich eine einfache Substitution von Br durch Cl stattfindet, lässt sich schwer sagen. Umgekehrt wirkt auch in ähnlicher Weise Br auf Chlorate, jedoch auf $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ und KClO_3 schwerer als auf NaClO_3 . Die Zersetzung von Chloraten durch J formulirt Potilizin in derselben Weise wie die von Bromaten durch Cl.

Zeisel.

Schwefel.

S; AG. 31,98; MG. 255,84 entsprechend der Molekularformel S_8 in niedriger, bis 63,96 entsprechend der Formel S_2 in den höchsten T.; W. 2 und 4.

Geschichtliches. S war schon im Alterthume bekannt, und wurde als Arzneimittel, auch zu Räucherungen benutzt.

Vorkommen. S findet sich a) gediegen, z. Thl. chemisch rein in wohlausgebildeten Kryst., z. Thl. mit Gips oder erdigen Substanzen verunreinigt. Letzteres Vorkommen ist das für die Gewinnung desselben wichtigste, da 90% des gesammten in den Handel kommenden S dieser Quelle entstammt. Der gediegene S findet sich zumeist an thätigen oder erloschenen Vulkanen und in deren Umgebung; b) in Form von Schwefelmetallen (Kiese, Blenden, Glanze, Fahlerze etc.); c) als H_2S , in den sogen. Schwefelquellen oft von Kohlenoxysulfid begleitet; d) als SO_2 , welche von Vulkanen ausgestossen wird; e) als H_2SO_4 in Form von Salzen, an einigen Punkten der Erde auch als freie H_2SO_4 ; f) in organischen Verbindungen, besonders den stickstoffhaltigen Eiweisskörper, Horn, Haar etc. S in freiem Zustande findet sich in gewissen Bakterien (*Beggiatoa*) und in den Zellen mehrerer Algen, wie *Oscillaria* und *Ulothrix* (Etard und Olivier, C. r. 95. 846).

Darstellung. Die Hauptmenge des S wird in Sicilien durch Ausschmelzen des bergmännisch gewonnenen (vergl. Parodi in A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie während des letzten Jahrzehnts. Braunschweig 1875. S. 144) unreinen S in Haufen oder in cylindrischen Oefen mit geneigter Sohle (*Calcaroni*) gewonnen, und dient der S selbst als Brennmateriel; es werden höchstens 70%, gewöhnlich nur 50% des in dem Erz enthaltenen S gewonnen. (Vom Rath, B. H. Z. 33. 243.) Ausserdem durch Dest. des Schwefelerzes aus thönernen Töpfen oder gusseisernen, kesselartigen Gefässen, die in zwei Reihen angeordnet sind, daher *Doppioni* genannt; neuerer Zeit auch aus eisernen Cylindern mit hochgespanntem Wasserdampf. Aus den Sulfiden der Schwermetalle, speziell dem Schwefelkies, Kupferkies etc., wird ein Theil des darin enthaltenen S beim Rösten derselben neben viel SO_2 gewonnen. Die Extraktion des S mit CS_2 , die von Condyl-Bellmann 1867 vorgeschlagen wurde, hat keinen Erfolg gehabt. Der nach einer der angegebenen Methoden erhaltene sogen. Rohschwefel enthält stets Gips oder erdige Substanzen (sicilianischer S), oft Schwefelarsen,

auch Schwefelselen, wenn er aus Kiesen erhalten worden ist. Er wird gereinigt a) durch Schmelzen und mechanische Entfernung der erdigen Substanzen — unvollkommenste Methode; b) durch Dest. im Läuterofen, wobei Schwefelblumen und geschmolzener S, der in Formen zum Erstarren gebracht wird, erhalten werden; er erscheint als Stangenschwefel oder in sogen. Broden im Handel. Bei dieser Methode treten namhafte Verluste an S ein, wenn derselbe nennenswerthe Mengen an Gips beigemengt enthält, indem bei 440° sich Gips und S umsetzen nach: $\text{CaSO}_4 + 2\text{S} = \text{CaS} + 2\text{SO}_2$; in den in der Romagna gebräuchlichen Oefen (Doppioni) tritt nach Sestini (Bl. N. S. 24. 447) und Violi (B. 10. 293) diese Reaktion thatsächlich ein; c) durch Sublimation, die fünf- bis sechsmal wiederholt werden muss, um ganz reinen, rückstandsfreien S zu erhalten (Osann, Kastn. Arch. 4. 344). Ueber Gewinnung von S aus Sodarückständen vergl. diese.

Eigenschaften. S ist polymorph: er kryst. im rhombischen, monoklinen und triklinen System, ausserdem kann er amorph erhalten werden. Die Dimorphie (rhombische und monokline Kryst.) ist durch Mitscherlich zuerst nachgewiesen worden (A. ch. 24. 264). Bezüglich seiner Löslichkeit in CS_2 sind drei Modifikationen zu unterscheiden: 1. in CS_2 lösl. S; hierher gehören die kryst. Arten, der von Berthelot sogen. weiche, in CS_2 lösl. S und eine gleichfalls von Berthelot als besondere Modifikation betrachtete Art von amorphem S; 2. weicher in CS_2 lösl., durch Säuren und Abdampfen darin unlösl. werdender S; 3. in CS_2 unlösl. S.

1. In CS_2 lösl. S.

a) Rhombischer, octaedrischer, αS ; in zahlreichen Formen des rhombischen Systems (Scachi, Zeitschr. deutsch. geolog. Ges. 4. 167; Schrauf, A. W. 41. 794; Brezina, A. W. 60. 548), erscheint der natürliche, durch langsame Sublimation entstandene S, der aus CS_2 oder andern Lösungsmitteln durch Verdampfen in nicht zu hoher T. erhaltene, sowie der aus Schwefelverbindungen sich langsam ausscheidende S. Ausgezeichnete Krystalle erhält man durch Oxydation von H_2S , mit dem Pyridin oder Picolin gesättigt wurden, durch den Luftsauerstoff (Ahrens, B. 23. 2708). Der in der Natur vorkommende derbe S, wie auch die Hauptmenge der Schwefelblumen sind gleichfalls octaedrischer S. Dieser kann bis gegen $97,6^{\circ}$ erh. werden, ohne sich zu verändern; bei dieser T. — dieselbe ändert sich je nach den Prozessen, die der S vorher durchgemacht hat — mit einem Stück prismatischen S berührt, verwandelt er sich in diese Modifikation. Den Zustand des unbeständigen Gleichgewichts zwischen 97° und dem S. nennt Gernez (C. r. 100. 1343) krystallinische Ueberhitzung. Aus geschmolzenem S scheiden sich zumeist Krystalle des monoklinen Systems ab; erh. man jedoch über den S. und bringt dann auf T. über 90° , so bleibt der geschmolzene S lange flüss. und es bilden sich allmählich octaedrische Krystalle (Schützenberger, C. r. 66. 746); den Zustand unbeständigen Gleichgewichts des prismatischen S nennt Mallard (Journ. de phys. 2. 217) krystallinische Ueberschmelzung. Monokliner S geht unter gewöhnlichen Umständen in einigen Stunden bis Tagen unter Trübwerden und

Erhöhung seines SG. in octaedrischen über; durch Erschütterung oder beim Ritzen viel schneller; sofort bei Berührung mit CS_2 (Mitscherlich, A. ch. 24. 264). Dabei werden 2,27 Cal. frei (Mitscherlich, P. A. 88. 328). Bei T. zwischen $-39,5^\circ$ bis $-11,2^\circ$ bedarf es hiezu bis 12 Tage (Ruys, Rec. trav. chim. des Pays-Bas. 3. 1); bei höheren T. und höherem Drucke steigt mit dem Drucke auch die T. Reicher (Z. f. Kryst. u. Min. 8. 593) beobachtete diese Umwandlung unter 4 Atm. Druck bei $95,6^\circ$, unter 15 Atm. Druck bei $96,2^\circ$.

Als sogen. perlmutterförmige Varietät des S beschreibt Sabatier (C. r. 100. 1346) farblose, rhombische Krystalle, die durch Schütteln von mit Ae., Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol gemischtem Wasserstoffsupsulfid entstehen und ziemliche Grösse besitzen; sie verwandeln sich rasch, besonders bei Berührung mit einem octaedrischen Krystalle, in undurchsichtige Krystalle. Maquenne (C. r. 100. 1499) hat durch Winkelmessungen SG. und S. nachgewiesen, dass diese Krystalle nichts als gewöhnlicher octaedrischer S sind.

SG. des natürlichen S 2,062 bis 2,070 (Marchand und Scheerer, J. pr. 24. 129, Deville, C. r. 25. 857, Kopp, A. 93. 129); bei 0° fand Pisati (B. 7. 361) 2,0748.

SG. des aus CS_2 kryst. S 2,050 bis 2,063 (Marchand und Scheerer; Deville, l. c.) niedrigere Zahlen weisen auf einen Gehalt an in CS_2 unlösl. S hin, da das SG. des letzteren kleiner ist. — Spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen infolge des Entstehens von Rissen. — Farbe gelb, beim Erwärmen orange gelb, in sehr niedriger T. fast farblos (Schönbein, J. pr. 55. 161). — Durchscheinend bis durchsichtig. — Durch Reibung elektrisch werdend, ist er selbst kein Leiter der Elektrizität, nur in der Nähe des Sied. leitet S den Strom (Gross, Verh. phys. Ges. 1882. 3).

Spez. Wärme zwischen 14° und $99^\circ = 0,1776$ (Regnault); zwischen 0° und $100^\circ = 0,1712$ (Bunsen, P. A. 141. 1); zwischen 17° und $45^\circ = 0,163$ (Kopp, Spl. 3. 291).

S. $104,5^\circ$ Berzelius, 107° Dumas (A. ch. 36. 83), 108 bis 109° Dalton, 111° Quincke (J. 1868. 21), 111,75 bis 112° Marchand und Scheerer (l. c.), $112,2^\circ$ Frankenheim (J. pr. 16. 7), 113 bis $113,5^\circ$ corr. Pisati (B. 7. 361), $114,5^\circ$ Brodie (Proc. R. Soc. 7. 24), 115° Kopp.

Erstarrungspunkt gefunden bei 113° Marchand (J. pr. 25. 395), $113,6^\circ$ Regnault (A. ch. [3] 46. 257).

Gernez (C. r. 82. 1152) findet dem Erstarrungspunkt abhängig von der T., auf die zuvor S erh. worden war:

auf 121° erh.,	erstarrt S bei $117,4^\circ$
" 144	" " " " $113,4$
" 170	" " " " $112,2$
" 200	" " " " $114,4$

Das SG. des geschmolzenen S ist gleich dem des prismatischen, 1,8026 für flüss., 1,8920 für erstarrten. Geschmolzener S kann weit unter den Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden; erstarrt aber bei Berührung mit einem Stücke festen S oder durch Reiben der Gefässwandungen mit einem festen Körper (Gernez, C. r. 63. 217).

Ausdehnungskoeffizient des S für T. bis 100°					
für aus CS ₂ kryst. S bei	20°	40°	60°	80°	100°
$\beta =$	0,0002122	2334	2438	2895	3541
für S aus Sicilien					
$\beta =$	0,0002430	2470	2550	2540	2600

(Spring, Bull. de l'ac. roy. Belg. 2. 88); für T. über 100° hat Moitessier (J. 1866. 27) die Werthe für 1° und die T.-Intervalle bestimmt von

110 bis 120°	0,000551	225 bis 250°	0,000338
120 " 140	0,000490	250 " 275	0,000356
140 " 160	0,000380	275 " 300	0,000374
160 " 180	0,000210	300 " 350	0,000401
180 " 200	0,000262	350 " 400	0,000437
200 " 225	0,000320	400 " 440	0,000469

Hienach nimmt der Ausdehnungskoeffizient vom S. bis zu 180° ab und wächst von da ab wieder. Pisati (B. 7. 361) fand für die T. von 126° bis 152° die Werthe grösser als Kopp (A. 93. 129) und kleiner als Despretz (1838).

Lösl. in CS₂ bei 16° 38,70%, in der Hitze 73,46% (Payen, C. r. 34. 456 und 508).

Nach Cossa (B. 1. 138) lösen sich in 100 CS₂

von - 11°	16,54 S	22°	46,05 S
6	18,75	38	94,57
0	23,99	48,5	146,21
+ 15	37,15	55	181,34
18,5	41,65		

Die Auflösung erfolgt unter Wärmebindung und zwar beträgt für 20 Thle. S in 50 Thln. CS₂ von 22° die T.-Erniedrigung ca. 5°. Sied. der gesättigten Lsg. ist 55°, während reiner CS₂ unter 735 mm bei 46,8° siedet (Cossa, l. c.). Lösl. ferner in

100 Thle. Benzol	von 26°	0,965 Thle. S
" " " " " "	71	4,377 "
" Toluol	23	1,479 "
" Aether	23,5	0,972 "
" Chloroform	22	1,250 "
" Phenol	174	16,350 "
" Anilin	130	85,270 "

Bei Steinkohlentheerölen wächst nach Pelouze (C. r. 68. 1179, 79. 56, D. 193. 152, 513) das Lösungsvermögen für S mit dem SG., gewisse schwere Öle lösen über 120° eine unbegrenzte Menge S.

In Na₂CO₃-Lsg. von 5,6% lösen sich nach J. Pohl (D. 197. 508) bei 25° 0%; bei 100° 0,06775% S.

In mit S versetztem Leinöl lösen sich nach J. Pohl (l. c.)

bei 25°	0,630% S	bei 130°	4,935% S
" 60	1,852 "	" 160	9,129 "
" 95	2,587 "		

in Glycerin 0,10% (Klever, Ch. C. 1872. 434)); in konz. Essigsäure in der Wärme nicht unbedeutende Mengen, Spuren auch in mässig

verd. Säure, daraus durch H_2O als Schwefelmilch fällbar (L. Liebermann, B. 10. 866); in warmem Alk. erhebliche Mengen, die sich beim Abkühlen in prismatischen, nach 10 Stunden in octaedrische übergehenden Krystallen ausscheiden; Methylalkohol verhält sich ebenso (Bloxam, Ch. N. 53. 181).

b) Monokliner, prismatischer, β S bildet sich beim Erstarren von geschmolzenem S bei dem S. naheliegenden T., während bei langsamem Erstarren in niedrigeren T. octaedrischer S entsteht (Mallard l. c.). Wird in einem U-Rohre S geschmolzen und in den einen Schenkel ein Krystall von rhombischem, in den andern einer von prismatischem S geworfen, so krystallisiren in den beiden Schenkeln die beiden Arten S in durchsichtigen Krystallen, die nicht zu unterscheiden sind; schreitet die Kryst. so weit fort, dass die beiden Arten S sich berühren, so werden die prismatischen allmählich undurchsichtig, die rhombischen dagegen bleiben unverändert (Gernez, C. r. 83. 217). Bei ca. $97,6^\circ$ verwandelt sich octaedrischer S mit einem Stücke prismatischen S berührt ebenfalls in prismatischen (Gernez, C. r. 100. 1343). Ebenso tritt bei Sublimation oder Fällungen aus Lsgn. bei dem S. naheliegenden T. stets prismatischer S auf. Grosse Krystalle prismatischen S erhält man, wenn nach theilweisem Erstarren einer grösseren Menge geschmolzenen S die oberflächliche Kruste durchstochen, und der noch flüss. Rest ausgegossen wird (Mitscherlich, A. ch. 24. 264), ferner aus in der Kochhitze ges. Lsg. von S in Alk., Ae., Chloroform; eine Benzollsg. liefert zwischen 75° und 80° prismatischen, bei 22° und darunter nur octaedrischen S; bei T., die zwischen diesen Grenzen liegen, bilden sich Gemenge. Eine Lsg. in kochendem Terpentinöl scheidet bei raschem Abkühlen prismatische, bei langsamem Abkühlen rhombische Krystalle aus. Schwefelblumen, mit einer zur vollständigen Lsg. ungenügenden Menge Terpentinöl erh., wandeln sich allmählich in prismatischen S um (Royer, C. r. 48. 845). Alkoholisches Schwefelammonium liefert bei langem Stehen (Wetherill, Am. 40. 430) oder beim Verdunsten (Barilari, B. 11. 1385) prismatischen S entweder allein oder mit octaedrischem gemischt. Die prismatischen Krystalle verschiedener Entstehungsart zeigen überdies noch gewisse Abweichungen im optischen Verhalten; die durch langsames Abkühlen einer heissen alkoholischen Lsg. beim längeren Stehen, ferner die durch Zersetzung von Chlorschwefel mit H_2O oder Alk. entstehenden Krystalle sind stark doppelbrechend; sie gehen in ca. 8 Stunden in rhombische Krystalle über. Ausserdem ist noch eine weitere, äusserst schwach doppelbrechende Art von Krystallen, die nur bei T. unter 14° entstehen, kleine Tafeln von hexagonalem Umriss bilden und schon bei Berührung mit einem Pt-Draht oder andern festen Körpern in die rhombische Form übergehen, beobachtet, so dass Muthmann (62. Vers. D. Naturf. Ch. C. 1889. 573, Z. f. Kryst. 17. 336) drei „Modifikationen“ des monoklinen S unterscheidet. Die Krystallformen, einfache und Zwillingskrystalle, beschreibt Mitscherlich (A. ch. 24. 264). Spez. Wärme ist grösser als die des octaedrischen S; SG. des monoklinen S 1,957 Marchand und Scheerer (J. pr. 24. 133), 1,958 Deville (C. r. 25. 857), 1,960 Rathke (J. pr. 108. 235).

Die durch Erstarren von geschmolzenem S erhaltenen Krystalle sind infolge von darin enthaltenen Spuren von organ. Substanzen bräunlich-

gelb, die durch Kryst. aus Lsgn. erhaltenen sind fast farblos. Sie werden in kürzerer oder längerer Zeit undurchsichtig, bestehen dann aus octaedrischem S in Afterkrystallen; ihr SG. nimmt bei diesem Vorgange zu. Ueber Umwandlung prismat. S in octaedr. unter höherem Drucke und bei niedrigen T. vergl. octaedr. S. Die Umwandlung wird begünstigt durch die chem. wirksamen Strahlen des Spectrums (Brame, J. 1853. 323), durch Berührung mit Lsgsmitteln, besonders CS_2 , wobei Erwärmung um $12,1^\circ$ eintritt (Mitscherlich; A. B. 1852. 636). Der Stangenschwefel ist alsbald nach dem Erstarren prismat. S, nach einiger Zeit rhombischer; der innere Theil der Stangen enthält etwas in CS_2 unlösl. S (Deville; C. r. 26. 117).

c) Trikliner S wurde von Friedel beim Erhitzen von S in einem V. Meyer'schen D.-Apparate in sehr unbeständigen Krystallen zufällig erhalten (Bl. N. S. 32. 114).

d) Weicher, amorpher, in CS_2 lösl. S: hieher gehört vor allem der durch Zersetzung der Sulfide von Alkali- und Erdalkalimetallen durch Säuren, von H_2S -Wasser durch den O der Luft sich abscheidende S; derselbe ist weich, völlig lösl. in CS_2 ; aus dieser Lsg. kryst. octaedr. S. Diese Ausscheidungen von S, die schon seit ältester Zeit als Schwefelmilch (lac sulphuris) bezeichnet werden, galten auch für ein Hydrat des S; doch ist die Unrichtigkeit dieser Annahme schon von Buchholz (Taschenb. 1808. 135) und Bischof (Schw. 43. 392) nachgewiesen worden.

Die in CS_2 unlösl. Arten von S. (siehe unten) verwandeln sich bei 112° in gewöhnlichen lösl.; ebenso wird amorpher, in CS_2 unlösl. S in Berührung mit einer Lsg. von H_2S in weissen, flockigen, in CS_2 völlig lösl. S verwandelt. Die aus CS_2 entstehenden Krystalle sollen nach Berthelot (C. r. 70. 941) von den gewöhnlichen verschieden sein, und werden als eine besondere Modifikation — lösl. amorpher S — unterschieden.

Vermischt man eine Lsg. von 1 Thl. Natriumthiosulfat in 2 bis 3 Thl. H_2O bei 10° mit HCl, so scheidet sich S aus, der durch Leinwand gepresst die Farbe und Consistenz des Eigelbes, spiegelglänzende Oberfläche und SG. 1,920 bis 1,927 besitzt; in 24 Stunden ist er erstarrt, mit Ausnahme einer kleinen Menge sogen. krümmlichen S (Magnus, P. A. 99. 145) ganz lösl. in CS_2 . Er enthält 0,16 bis 0,17 % Wasserstoffhypersulfid, was auf seine Beschaffenheit von Einfluss zu sein scheint, da kleine Mengen von Chlorschwefel, Br., J dieselbe Wirkung ausüben. Diese Modifikation wird dünnflüssiger S genannt. (Weber, P. A. 141. 432).

2. In CS_2 lösl., durch Lösen und Abdampfen darin unlösl. werdender S.

Entsteht bei stärkerem Erhitzen von S, bei der Einwirkung von Cl oder Br auf S, von Cl auf Wasserstoffhypersulfid, bei der Zersetzung von Chloriden, Bromiden, Jodiden des S, Natriumthiosulfat. Er ist rein gelb, ölig, erhärtet allmählich und ist dann grösstentheils in CS_2 unlösl.; geht aber in Berührung damit unter Umwandlung in octaedr. S in Lsg. Die über diesen S vorliegenden Angaben von Magnus und Weber (P. A. 99. 145), Selmi und Missaghi (Cim. 2. 381), Deville (Ph. C. Bl. 1848. 200) und Berthelot (C. r. 44. 563) lassen

es zweifelhaft erscheinen, ob derselbe wirklich eine besondere Modifikation oder ein Gemenge von lösl. und unlösl. S ist.

3. In CS_2 unlösl. S, γ S.

Diese Modifikation, entsteht neben der unter 2. besprochenen noch bei mannichfachen Reaktionen; doch wird niemals unlösl. S allein erhalten, sondern immer nur ein Gemenge von unlösl. und lösl. S. Bis jetzt ist nicht sicher ermittelt, aus welchen Verbindungen S sich unlösl., aus welchen er sich lösl. abscheidet. Nach Berthelot soll S, der in Verbindungen den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, als unlösl., solcher, der den elektronegativen Bestandtheil darstellt, als lösl. krystallisirbarer S abgeschieden werden. Nach Cloëz (C. r. 46. 485, 47. 819) liefert aber Chlorschwefel, aus dem nach Berthelot nur unlösl. S entstehen sollte, bei langsamer Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit krystallisirbaren lösl. S, während bei rascher Zersetzung durch Schütteln mit H_2O unlösl. S sich bildet. Auch bei der Zersetzung von sulfoxyarsensaurem Kalium, bewährt sich Berthelot's Theorie nicht. Im Allgemeinen wird der Hauptsache nach unlösl. S erhalten, wenn die Zersetzung von Schwefelverbindungen durch Säuren erfolgt, lösl. dagegen, wenn alkalische Schwefelverbindungen zersetzt werden.

Spezielle Bildungsweisen von unlösl. S sind: Einwirkung des Lichtes, starkes Erhitzen; Sublimation von S; Zersetzung von Chloriden, Bromiden, Jodiden des S; Zersetzung von Verbindungen des S mit O; unvollständige Oxydation von Schwefelverbindungen; Einwirkung verschiedener Substanzen auf geschmolzenen S.

Wird eine Lsg. von rhombischem S in CS_2 dem Sonnenlichte (Lallemand, C. r. 70. 182) oder dem elektrischen Lichte (Berthelot, C. r. 70. 941) ausgesetzt, so scheidet sich unlösl. S in rasch zunehmender Menge aus; sättigt man die Lsg. vor der Belichtung mit H_2S , so tritt die Bildung unlösl. S nicht ein. Belichtet man geschmolzenen S bei unter 130° , so bildet sich unlösl. S, während fester S durch Belichtung nicht verändert wird (Berthelot l. c.).

Wird S wesentlich über seinen S. erh., so verliert er bei ca. 160° seine anfängliche dünnflüssige Beschaffenheit und verwandelt sich bei 220 bis 250° in eine dunkel rothbraune zähe Masse, die nur in dünnen Schichten durchsichtig ist, und aus dem Gefässe, in dem das Schmelzen vorgenommen wird, selbst beim Umdrehen desselben nicht ausfließt. Beim weitem Erhitzen über 250° bis gegen den Sied. wird die dickflüssige Masse wieder dünnflüssiger, jedoch nicht so wie nahe dem S., behält auch ihre dunkle Farbe bei. Wird diese Masse langsam abgekühlt, so erstarrt sie zu rhombischem S, bei schnellem Abkühlen durch Eingiessen in kaltes H_2O bildet sich dagegen eine zähe elastische Masse, welche nach einigen Tagen erhärtet; CS_2 zieht aus ihr bis 0,66 lösl. S aus, der Rest ist die unlösl. Modifikation (Deville, C. r. 26. 117). Durch noch stärkere Abkühlung in einem Brei aus fester CO_2 und Ae. wird der S sofort fest; nimmt aber bei gewöhnlicher T. die Form des zähen S an (Brodie, Proc. Roy. Soc. 7. 24). Seinem SG. gemäss steht der zähe S dem monoklinen nahe; dasselbe wurde ohne Rücksichtnahme auf den Gehalt an lösl. resp. unlösl. S gefunden zu 1,91 Rathke, 1,91 bis 1,93 Müller, 1,919 bis 1,928 Deville

(C. r. 25. 857), 1,957 bis 1,961 Marchand und Scheerer (J. pr. 24. 129).

Die dunkle Färbung des zähen S galt früher für eine spezifische Eigenschaft desselben und Magnus (P. A. 92. 367) hielt die durch Schmelzen erhaltenen rothen und schwarzen Massen für besondere Modifikationen, die er rothen und schwarzen S nannte. Mitscherlich (J. pr. 67. 369) wies zuerst nach, dass diese Färbungen nicht dem S eigenthümlich sind; sondern von Verunreinigungen desselben herrühren. Speziell von Fett genügt 0,00033, um rothe Färbung, 0,002, um schwarze Färbung zu bewirken. Magnus (P. A. 99. 145) fand sodann, dass auch Kolophonium, Mastix, Bernstein, Guttapercha, Kautschuck, selbst Zucker, Stärkmehl diese Färbungen veranlassen können, und Dietzenbacher (P. A. 124. 644) fand noch eine weitere grössere Zahl organ. Substanzen, die gleichartig wirken.

In neuerer Zeit wollte Knapp (J. pr. [2] 38. 48) die Ursache dieser dunklen Färbung in einer besonderen Modifikation, die er roten und schwarzen S nannte, erkannt haben. Diese sogen. Modifikation, die am besten durch starkes Erhitzen von S und Mandelöl erhalten wird, ist ein schwarzes zartes Pulver, zeigt unter dem Mikroskope metallischen Reflex, ist unlösl. in H_2O , Alk., Ae., CS_2 , in fetten Oelen selbst bei 200° ; kann bei Abhaltung der Luft selbst bis zur Rothglut erhitzt werden, ohne zu erweichen; von Verflüchtigung keine Spur. Da sich später jedoch ergab (Knapp, J. pr. [2] 43. 305), dass dieser Körper nur 53,77 bis 57,07 % S enthält, von denen sich 22,56 bis 23,33 % durch Glühen nicht verflüchtigen lassen, so ist der sogen. schwarze S als besondere Modifikation zu streichen; wahrscheinlich ist er ein Gemenge von gelbem S und einem Verkohlungsprodukte des Oeles (vergl. auch Gross, Pharm. Post. 22. 825 und Chapman Jones, Ch. N. 41. 244).

Die durch Ausziehen des zähen S mit CS_2 zurückbleibende unlösl. Modifikation stellt ein trockenes, leichtes Pulver dar und ist die unbeständigste Art des unlösl. S. Vollständige Umwandlung in lösl. S tritt zwar erst nach einigen Jahren ein, doch findet sich schon nach einem Jahre viel lösl. S (Berthelot, C. r. 44. 313 u. 378); durch kochen-den Alk. oder Ae. wird er in kürzester Zeit nahezu ganz in lösl. S umgewandelt; ähnlich wirken Schwefefelnatriumlsg., H_2S -Wasser, $Ba(OH)_2$, BaO_2 ; Na_2CO_3 , Natriumthiosulfat (Berthelot, C. r. 44. 318, 378).

Bei der Sublimation von S, d. i. durch Kondensation von Schwefeldampf in Luft — unlösl. S der Schwefelblumen — (Berthelot l. c.), oder in Wasserdampf (Selmi, J. Ph. 21. 418) oder in H_2O (Sestini, Bl. 7. 195) bildet sich eine variable Menge unlösl. S. Der durch Ausziehen von Schwefelblumen mit CS_2 erhaltliche S ist weniger veränderlich, als der durch Schmelzen entstandene, beginnt aber auch nach mehreren Jahren sich in lösl. umzuwandeln. Durch längere Einwirkung von Wasserdampf geht er in rhombischen S über, zeigt dann $SG. = 2,07$; der unveränderte in CS_2 unlösl. S ist reichlich lösl. in Chloroform, Ae., besonders in Alk. und kryst. aus diesen Lsgn. in monoklinen Prismen. (Deville, C. r. 34. 534 und 561); kurzes Kochen mit Weingeist verändert den unlösl. S nicht; mehrtägige Digestion damit jedoch vollständig; dieselbe Wirkung übt H_2S -Wasser aus (Berthelot, C. r. 44. 318 u. 378).

Nach Spring (Bl. de l'acad. Roy. de Belg. 2. 83) geht der unlösl. Theil der Schwefelblumen durch Komprimiren bei 8000 Atm. und 13° theilweise in rhombischen S über und besitzt bei

0°	40°	80°	100°
SG. = 1,9556	1,9041	1,9559	1,9643.

Die Zersetzung der Verbindungen des S mit Cl, Br, J mit einem Ueberschusse von H_2O liefert die beständigste Art von unlösl. S; diese wird durch Digestion mit Alk. nicht, durch Kochen damit fast nicht verändert, und selbst durch längere Einwirkung von H_2S -Wasser nur theilweise in CS_2 lösl. gemacht. Am besten eignet sich Chlorschwefel S_2Cl_2 ; der erhaltene S ist gelb bis orange gelb, pulverig; der aus Sulfo-carbonylchlorid $CSCl_2$ entstehende ist hellgelb. Brom- und Jodschwefel sind weniger geeignet, da die Zersetzung mit H_2O langsamer und meist unvollständig erfolgt (Berthelot, C. r. 44. 318 und 378).

Durch Zersetzung von S-O-Verbindungen entstehen zumeist weiche bis halbflüssige Massen, die theilweise in CS_2 lösl. sind. Diese lösl. Antheile verwandeln sich durch öfteres Lösen und Abdampfen gleichfalls in unlösl. S; durch Kneten und Rühren mit einem Glasstabe werden solche weiche Massen zwar sehr bald fest; enthalten aber noch etwas lösl. S (Berthelot, l. c.).

Zur Zersetzung von thioschwefelsaurem Natrium sind behufs Darstellung von unlösl. S geeignet: HCl (Fordos und Gelis, A. ch. [3] 32. 385); H_2SO_4 (Berthelot l. c.); rauchende HNO_3 (Berthelot l. c.). Die Zersetzung von trithionsaurem Kalium und tetrathionsaurem Natrium mit HCl oder H_2SO_4 , sowie die freiwillige Zersetzung der wässerigen Pentathionsäure, die Electrolyse von SO_2 , Erhitzen derselben auf 160 bis 180° (Berthelot l. c.), die Zersetzung von SO_2 mit H_2S (Wackenroder; Sobrero und Selmi, A. ch. [3] 28. 210) liefern eine nahezu so beständige Art unlösl. S, wie die Zersetzung von S_2Cl_2 . Bei der gegenseitigen Zersetzung von SO_2 und H_2S wird um so mehr unlösl. S gebildet, je grösser der Ueberschuss an SO_2 ist (De Luca und Ubalini, C. r. 64. 1200). Aus H_2SO_4 entsteht unlösl. S durch Electrolyse, durch Einwirkung von H_2S und H_3P (Berthelot l. c.).

Bei unvollständiger Verbrennung von H_2S , CS_2 (Berthelot l. c.) bei der Zersetzung von H_2S durch rauchende HNO_3 (Münster, J. 1851. 315 im Ausz. A. 80. 258) durch Cl, J, HNO_3 , N_2O_4 , Königswasser, Eisenoxydsalze (Selmi, J. Pharm. [3], 21. 418) und Chlorschwefel (Selmi und Missaghi) bildet sich gleichfalls und fast ausschliesslich unlösl. S. Beim Zersetzen einer Lsg. von Ferrisalz mit dem 50- bis 100fachen Vol. H_2S -Wasser wird die Flüss. vorübergehend tiefblau — sogen. blauer S; scheidet aber alsbald weissen S aus (Wöhler, A. 86. 373). Werden unlösl. Schwefelmetalle mit rauchender HNO_3 oxydirt, so scheidet sich gelber, fast ganz unlösl. S aus (Berthelot l. c.).

Schmilzt man S bei ca. 115° oder darüber in HNO_3 oder SO_2 , so tritt oberflächlich die Bildung von unlösl. S ein (Berthelot l. c.).

Durch Erhitzen von S mit 0,25% J, auch weniger, entsteht ein schwarzer, unlösl. S, der lange elastisch bleibt, Metallglanz besitzt; Br gibt einen weicheren, wachsgelben S, von dem bis 80% unlösl. sind (Dietzenbacher, C. r. 56. 39).

Sämmtlicher unlösl. S ist amorph, bildet meist ein lockeres Pulver,

unlös. in CS_2 und den übrigen Lsgsmitteln für S; durch allmählichen Uebergang in rhombischen S wird er lös.; die weniger beständigen Arten werden in Berührung mit Chlorschwefel, Bromschwefel, J, rauchender NHO_3 und anderen Oxydationsmitteln bei gewöhnlicher T. in eine beständigere Art, wie eine solche durch Zersetzung von S_2Cl_2 mit H_2O entsteht, übergeführt. SG. des unlös. S = 2,046 (Troost und Hautefeuille, C. r. 69. 48).

Eine angeblich neue Modifikation, δS genannt, entsteht nach Debus (Ch. N. 57. 87) bei Einwirkung von H_2S auf eine wässrige Lsg. von SO_2 , bis diese zersetzt ist, neben Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure und einer andern Säure, die noch mehr S enthält. Der δS scheidet sich als colloidale, zähe, gelbe, halbfüss. Masse aus, die in viel H_2O theilweise lös. ist, und gleicht bis zu einem gewissen Grade der aus Silikaten durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure.

Der Sied. des S liegt bei 760 mm bei $448,4^\circ$, bei 779,89 mm, bei 450° (Regnault, Mém. de l'acad. des sciences, 26. 526); niedriger fanden ihn Hittorf (P. A. 126. 196) zu 447° ; Deville und Troost (C. r. 85. 821) etwas über 440° ; Dumas (A. ch. 50. 175) zu 440° . Der Dampf ist orangefarben bis dunkelgelb. Bei gewöhnlicher T. besitzt S schon eine merkliche Tension, die Brame (Institut. 1851. 421) durch Schwarzfärbung von metallischem Ag, v. Schrötter (Wien. Ac. Anz. 1872. 121) durch Bildung von HgS im Vakuum nachgewiesen haben.

Die Entzündungs-T., bestimmt durch Ueberleiten von Luft über S, der in einem Bade von H_2SO_4 erw. wurde, fanden Rutherford Hill (Ch. N. 61. 125) zu 248° , Blount (Ch. N. 61. 153) zu 261° ; Watt hatte 250° gefunden. Das Spectrum des in Luft verbrennenden S ist kontinuierlich (Salet, C. r. 68. 404); das sehr komplizierte Spectrum einer Wasserstoffflamme, in welche dampfförmiger S eingeführt wird, hat Mulder (J. pr. 91. 112), das durch elektrische Entladungen erzeugte Spectrum Salet (C. r. 73. 559), das Spectrum des Schwefeldampfes Ciamician (A. W. 78. 869), das Absorptionsspectrum Salet (C. r. 74. 865) und Gernez (C. r. 74. 803) studirt.

AG. nach Versuchen von Stas, berechnet von L. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente. Leipzig, 1883) = 31,98; wird aber bei Berechnungen gewöhnlich = 32 gesetzt. Aeltere Bestimmungen haben etwas höhere Zahlen ergeben.

MG. bei gewöhnlicher oder mindestens nicht zu hoher T. = S_8 , indem Hertz (O. 6. 358) nach der Raoult'schen Methode für in Naphtalin gelösten S 254 fand, während für S_8 ber. 256 ist. Beckmann (O. 5. 76) hatte nach seiner Methode der Sied.-Erhöhung für in CS_2 gelösten S Zahlen erhalten, welche höher sind, als die für S_8 berechneten; Paternò und Nasini (Rendic. Acad. Lincei, 4. 1. Sem. 782) fanden Zahlen, die auf S_8 hinweisen. Für T. nahe dem Sied. des S ergeben sich als D. Zahlen, die dreimal so hoch sind, als die für S_2 berechneten; Dumas fand 6,5635; Mitscherlich 6,9; Troost bei 440° und 104 mm 6,7, bei 440° und 60 mm 6,3 (C. r. 86. 1490); Biltz (B. 21. 2013) fand nach dem Gasverdrängungsverfahren Zahlen, die Mol. von der Formel S_6 nicht erweisen; wohl aber dürfte die

Annahme berechtigt sein, dass der Schwefeldampf aus Mol. verschiedener, mit zunehmender T. abnehmender Grösse besteht. Für hohe T. wurden folgende Zahlen bestimmt:

bei 714 bis 743°	D = 2,7	(Bineau, C. r. 49. 799)
„ 860 bis 1040°	„ = 2,23	(Deville und Troost, C. r. 56. 891)
„ 834 bis 1162°	„ = 2,36	(Bineau, C. r. 49. 799)
„ 1560°	„ = 2,17	(V. Meyer, B. 12. 1112)

auch bei 1700° erhielten Biltz und V. Meyer Zahlen, die auf die für S₂ berechnete D. = 2,216 stimmen.

Die W. des S wird in normalen Verbindungen, d. i. in solchen, in denen S die höchste W. zeigt, gleich 4 angenommen, und sind nach Klinger und Maassen (A. 243. 193) nach Beobachtungen an organischen Verbindungen, in denen vierwerthiger S vorkommt, alle 4 W. gleichwerthig; Krüger (J. pr. N. F. 14. 193) und Nasini und Scala (Rendic. ac. Lincei, 4. 1. Sem. 232) bestreiten dies. In höheren T. fungirt der S in seinen Verbindungen als zweiwerthiges Element.

Das spez. Vol., d. i. der Quotient des SG. in das AG. ist für rhombischen S = 15,117; in Verbindungen, in denen er nur an ein Element gebunden ist, = 28,6, in Verbindungen, in denen er an zwei Elemente gebunden ist, = 22,6 (Kopp, A. 96. 153). Nach Buff (Spl. 4. 129) ist der Werth des spez. Vol. abhängig von der Zahl der W. die S äussert:

$\overset{\text{II}}{\text{S}} = 27,8$; $\overset{\text{IV}}{\text{S}} = 22,6$; $\overset{\text{VI}}{\text{S}} = 12$.

Atomwärme für $\overset{\text{II}}{\text{S}} = 5,4$, für $\overset{\text{VI}}{\text{S}} = 3,8$ (Buff l. c. 164); 5,22 (Kopp, Spl. 3. 290); 5,68 (Regnault).

Erkennung. Mit Metallen verbundenen S erkennt man oft daran, dass die Sulfide bei Abschluss der Luft erh. ein Sublimat von S liefern, bei Zutritt der Luft erh. geben sie SO₂ und auf Zusatz verd. Mineralsäure entwickelt sich H₂S. In H₂O lösl. Polysulfurete scheiden hierbei S ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ein gelbes Sublimat gibt und beim Erhitzen an der Luft zu SO₂ verbrennt. Schwefelmetalle, die durch verd. Säure nicht zersetzt werden, geben beim Erwärmen mit konz. HNO₃ oder Königswasser H₂SO₄ und scheiden dabei oft S ab. Beim Schmelzen mit KNO₃ und Na₂CO₃ geben alle Sulfide Sulfat. Lösl. Sulfide erkennt man auch wie H₂S mit Bleioxydnatron oder Nitroprussidnatrium. Schmilzt man Sulfid mit KOH im Porzellanschälchen oder Platinlöffel, löst die Schmelze in wenig H₂O und bringt die erw. Lsg. auf blankes Ag, so färbt sich dies braunschwarz (Heparreaktion). Brunner (Fr. 1881. 390) mengt die zu prüfende Substanz mit konz. Kalilauge, setzt Nitrobenzol und Alk. zu und lässt unter Umrühren stehen. Bei Anwesenheit von S tritt allmählich Rothfärbung ein.

Anwendung. Man benutzt S zur Darstellung von SO₂, Sulfiten und Hyposulfiten, H₂SO₄, CS₂, Schwefelleber, Schwefelchlorür, Zinnober, Musivgold, Ultramarin, Spencemetall etc., zum Vulkanisiren von Kautschuk, Guttapercha, zu Abgüssen, Kitten, zur Darstellung von Schiesspulver, Zündhölzchen, Schwefelfäden, gegen Traubenkrankheit, als Arzneimittel etc.

Schwefel und Wasserstoff.

Es sind zwei Verbindungen bekannt: H_2S Schwefelwasserstoff und H_2S_5 (höchst wahrscheinlich) Wasserstoffhyper- oder Wasserstoffsulfid.

Schwefelwasserstoff.

Wasserstoffsulfid. Schwefelwasserstoffsäure.

H_2S ; Konstitutionsformel: H-S-H ; MG. 33,98; enthält in 100 Thln. 94,11 S, 5,89 H.

Geschichtliches. Obwohl die Schwefelmilch, d. i. durch Zersetzung von lösl. Schwefelmetallen gefällter S bereits Geber bekannt war, so wird doch der bei dieser Fällung entstehende H_2S erst im 16. und 17. Jahrhundert von Libavius und Lemery unter der Bezeichnung „schwefelige Dämpfe“ erwähnt und die durch ihn bewirkte Schwarzfärbung von Bleiweiss, resp. Silbergegenständen betont. Dass das aus Schwefelwässern entweichende Gas die gleiche Wirkung hat, erwähnt Boyle 1663; dass das Gas brennbar ist, entdeckte Meyer in Osnabrück 1764, vielleicht vor ihm 1754 Rouelle. Die erste genauere Untersuchung des H_2S rührt von Scheele 1777 (Abh. von Luft und Feuer) her, der auch die Darstellung aus Kalk- oder Kalischwefelleber, MnS und FeS mit Säuren lehrte. Berthollet stellte 1796 die Natur des H_2S als die einer sauerstofffreien Säure fest und untersuchte auch einige seiner Verbindungen. Hydrothionsäure wurde der Körper 1801 von Trommsdorff genannt (vergl. Kopp, Gesch. Bd. 3. 317).

Vorkommen. H_2S findet sich in den sogen. Schwefelwässern, in denen er durch Zersetzung der lösl. Schwefelmetalle durch die CO_2 der Luft frei gemacht wird; in vulkanischen Exhalationen; bildet sich durch Reduktion von Sulfaten, speziell Gips, und Zersetzung der entstandenen Schwefelmetalle, ferner bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, der sogen. Eiweisskörper, unter dem Einflusse von Mikroorganismen.

Bildung und Darstellung. H_2S entsteht, wenn H durch siedenden S geleitet wird (Cossa, B. 1. 117. Merz und Weith, B. 2. 341); wenn Schwefeldampf mit H über auf 400° erh. Bimsstein geleitet wird (Corenwinder, A. ch. [3] 34. 77) oder wenn durch das Gemenge elektrische Funken hindurch gehen (Chevrier, C. r. 69. 136); wenn S in der Form von Schwefelblumen um die Elektroden einer mit H gefüllten Röhre gebracht wird (Boillot, C. r. 70. 97). Januario (G. 10. 46) findet, dass die Vereinigung schon bei 120° beginnt; bei 200° ist sie schon sehr bemerklich. Nach Cross und Higgins (Ch. N. 39. 130) entsteht H_2S aus H_2O und S bei 100° nach: $2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_3 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$.

Aus Wasserdampf und siedendem S bilden sich bei 440° nach Myer's (J. pr. 108. 123) H_2S und Pentathionsäure (die aus der Einwirkung des gebildeten H_2S auf SO_2 entsteht), obwohl H_2S für sich

allein schon bei 400° zerfällt. Boehm (M. 3. 224) beobachtete die Bildung von H_2S beim längeren Stehen von Schwefelblumen mit Quellwasser bei Luftabschluss; die Bildung wird verhindert durch Luftzutritt, H_2SO_4 , Phenol, theilweise auch durch CS_2 ; die Bildung von H_2S beim Kochen von S mit H_2O wird durch Phenol nicht verhindert.

H_2S bildet sich ferner bei Zersetzung von Metallsulfiden durch Säuren: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ und $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{SbCl}_3$.

Auf ähnliche Art bildet sich auch der in den natürlichen Schwefelquellen vorkommende H_2S aus CaS , das durch Reduktion aus CaSO_4 (Gips) entstanden ist.

Sulfide, die durch gewisse Säuren nicht zersetzt werden, können bei Gegenwart eines Metalles, das in der betreffenden Säure lösl. ist, H_2S entwickeln; so gibt Bleiglanz (PbS) mit H_2SO_4 bei Gegenwart von Zn H_2S , indem der nascirende H das Sulfid angreift (Casamajor, Ch. N. 44. 44). Die gleiche Wirkung haben auch HCl und Zn auf PbS , und die Entwicklung erfolgt so leicht, dass die zur Entwicklung von H aus Zn und H_2SO_4 gebräuchlichen konstanten Gasentwickelungsapparate (von Kipp und ähnliche) benutzt werden können (Skey, Pol. C. Bl. 27. 593). PbS gibt mit Kochsalzslg. und HCl nach Stölba (Ch. C. 1887. 1217) ebenfalls leicht H_2S . Sehr reinen H_2S erhält man nach Habermann (Ch. Z. 13. 314) aus der Umsetzung von MgCl_2 mit CaS , indem zuerst nach: $\text{MgCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} + (n-2)\text{H}_2\text{O}$ beim Kochen Abspaltung von HCl stattfindet, und diese mit $\text{CaS} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ liefert.

Nach Galletly (Ch. N. 24. 107) erhält man durch Erhitzen von Paraffin und S im Glaskolben einen regelmässig, sich ruhig entwickelnden Strom von H_2S , der durch Entfernen der Flamme beliebig unterbrochen, durch neuerliches Erhitzen wieder in Gang gebracht werden kann. Ebenso verhält sich der höher siedende Theil der Petroleum-Kohlenwasserstoffe, die sogen. Oleonaphta, die nach Lidoff (Ch. C. 1882. 22) bei 350 bis 400° mit S einen regelmässigen Strom H_2S liefert, wenn man pro Minute etwa 3 bis 5 Tropfen Naphta zum S zufließen lässt.

Gewöhnlich benutzt man die Zersetzung von Schwefeleisen mit H_2SO_4 und von Schwefelantimon mit HCl zur Bereitung von H_2S . Da FeS fast immer unverbundenes Fe enthält, so ist der daraus gewonnene H_2S nicht frei von H, was jedoch in der Regel bedeutungslos ist; enthält die H_2SO_4 As, so wird der H_2S durch Arsenwasserstoff verunreinigt. Zur Darstellung von arsenfreiem H_2S benutzt man Schwefelantimon, das frei von As ist, oder es muss der aus FeS entwickelte H_2S entsprechend gereinigt werden. Lenz (Fr. 22. 393) leitet das arsenwasserstoffhaltige Gas durch vier Waschflaschen, welche der Reihe nach 1 Thl. HCl und 2, 4, 8 Thle. H_2O , die letzte nur H_2O enthalten, und bei deren Zusammenstellung Gummistöpsel und vulkanisirte Schläuche vermieden werden sollen; das Gas, das die letzte Flasche verlässt, soll selbst nach stundenlangem Einleiten keine Spur von As_2S_3 mehr geben. Nach Hager (Ph. C. 25. 213) ist diese Reinigung nicht vollständig; ein reines Gas erhält man durch Verwendung von HCl statt H_2SO_4 zur Zersetzung des FeS, und noch besser ist es, statt FeS, da auch dieses arsenhaltig sein kann, auf nassem Wege dargestelltes Schwefelzink zu benutzen. Divers und Shimidzu (Ch. N. 50. 233) empfehlen Magnesiumhydrosulfid

$\text{Mg}(\text{SH})_2$ durch Erhitzen auf 60 bis 65° zu zersetzen. Das Hydrosulfid wird durch Einleiten von H_2S in eine wässrige Suspension von MgO , nach Gerhard (Arch. Pharm. [3] 23. 384) durch Mischen von Schwefelcalcium mit Magnesiumchlorid oder Sulfat erhalten; die Entwicklung von H_2S ist sehr regelmässig. Fresenius (Fr. 26. 339) empfiehlt Schwefelcalcium mit Gips zu Brei angemacht, in Würfel geformt und getrocknet mit verd. HCl (1 Thl. SG. = 1,12, 1 Thl. H_2O). Winkler (Fr. 27. 26) empfiehlt Schwefelbarium. Jacobsen (B. 20. 1999) leitet getrockneten arsenhaltigen H_2S zur Reinigung über in Röhren vertheiltes J, indem AsH_3 dabei in AsJ_3 und HJ umgesetzt wird, während H_2S durch J nicht verändert wird.

Eigenschaften. H_2S ist ein farbloses Gas, von dem eigenthümlichen Geruche, den Eier beim Faulen infolge der Bildung von H_2S zeigen. SG. (Luft = 1) 1,1912 nach Gay-Lussac und Thénard, 1,1791 nach Thomson, berechnet 1,1769.

1 l H_2S bei 0° und 760 mm Druck wiegt 1,5223 g. H_2S verhält sich wie eine schwache Säure, röthet Lackmus; ist brennbar. Ein Gemenge von 2 Vol. H_2S und 3 Vol. O verbrennt angezündet mit Explosion zu H_2O und SO_2 . In H_2O , Alk., auch andern Flüss., ist H_2S lösl.; Carius hat (A. 94. 140) folgende Tabelle der Absorptionskoeffizienten mitgetheilt.

T.	Absorptions-Koeffizient für		T.	Absorptions-Koeffizient für	
	H_2O	Alk.		H_2O	Alk.
0°	4,3706	17,891	21°	2,8430	7,030
1	4,2874	17,242	22	2,7817	6,659
2	4,2053	16,606	23	2,7215	6,300
3	4,1243	15,983	24	2,6624	5,955
4	4,0442	15,373	25	2,6041	5,625
5	3,9652	14,776	26	2,5470	
6	3,8872	14,193	27	2,4909	
7	3,8102	13,623	28	2,4357	
8	3,7345	13,066	29	2,3819	
9	3,6596	12,523	30	2,3290	
10	3,5858	11,992	31	2,2771	
11	3,5132	11,475	32	2,2262	
12	3,4415	10,971	33	2,1764	
13	3,3708	10,480	34	2,1277	
14	3,3012	10,003	35	2,0799	
15	3,2326	9,539	36	2,0332	
16	3,1651	9,088	37	1,9876	
17	3,0986	8,650	38	1,9430	
18	3,0331	8,225	39	1,8994	
19	2,9687	7,814	40	1,8569	
20	2,9053	7,415			

Durch Druck und niedrige T. lässt sich H_2S verflüssigen; die Tension beträgt nach Faraday (A. 56. 156).

für -70°	1,09	Atm.	für $-18,9^\circ$	5,96	Atm.
— 50	2,00	"	— 3,33	6,36	"
— 40	2,86	"	+ 8,89	13,70	"
— 31	3,95	"	+ 11,11	14,60	"

Lässt man H_2S von Holzkohle in einem zugeschmolzenen Knierohre absorbiren, erw. sodann die Kohle und kühlt den leeren Schenkel in einer Kältemischung ab, so erhält man auch flüss. H_2S (Melsens, Rep. Pharm. 1873. 598). Auch durch Zerlegung von Wasserstoffsulfid in einem Knierohre lässt sich die Verdichtung ausführen (Gorup-Besanez). Bei der Verflüchtigung flüss. H_2S wird 1 Thl. desselben fest, bildet eine weisse schneeartige Masse von der T. $-85,5^\circ$; Sied. des flüss. H_2S für Normaldruck nach Regnault $-61,8^\circ$. Flüss. H_2S ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüss.; Brechungsexponent ist nach (Bleekrode, Rec. 4. 77): $n = 1,380$ bei $12,5^\circ$ für D, $1,384$ bei $18,5^\circ$ für D und $1,390$ bei $18,5^\circ$ für Sonnenlicht. Brechungsexponent des Gases $= 1,000639$ für weisses Licht (Croullebois, A. ch. [4] 20. 136).

Durch Einleiten von H_2S bei -18° in Alk. hat Wöhler (A. 33. 125) eisartige Kryst. erhalten, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung schmelzen, und ein festes Hydrat des H_2S sind. Nach Forcrand (C. r. 94. 967) entstehen die Kryst. bei verschiedenen T. unter folgendem Druck:

$+0,5^\circ$	1,1	Atm.	$+11,8^\circ$	3,5	Atm.	$+23,0^\circ$	9,2	Atm.
2,0	1,4	-	14,5	4,25	-	25,0	11,0	-
5,0	1,7	-	17,5	5,8	-	28,5	16,0	-
9,0	2,5	-	19,8	7,1	-			

Ueber diese T. hinaus entstehen die Kryst. selbst bei hohem Drucke (bis 50 Atm.) nicht, wohl aber entstehen zwei nicht mischbare Flüss., nämlich flüss. H_2S und H_2O ; das Hydrat hat somit keinen eigentlichen S., sondern eine Art von kritischem Zersetzungspunkt, der bei ca. $+30^\circ$ liegt. Das Hydrat des H_2S ist viel beständiger, als andere ähnliche Verbindungen, und ist in geschlossenen Röhren haltbar. Die Formel gab Forcrand zuerst mit $\text{H}_2\text{S} + 15 \text{H}_2\text{O}$, später $\text{H}_2\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$ (C. r. 106. 849 und 939), zuletzt mit $\text{H}_2\text{S} + 7 \text{H}_2\text{O}$ (C. r. 106. 1357).

Die Bildungswärme des Gases ist nach Thomsen (Thermoch. Unters. Bd. 2. 63) $= +4740$ cal.; die Lösungswärme $= +4560$ cal.; die Bildungswärme in wässriger Lsg. $= +9300$ cal. Die spez. Wärme für konstanten Druck $= 0,2423$ (Croullebois l. c.).

H_2S , wie auch die Lsg. in H_2O , sind sehr giftig; Luft, die 0,06 Vol.-% an Gas enthält, ist für Vögel, solche die 0,12 Vol.-% enthält für Hunde irrespirabel und wirkt tödtlich. Nach Lehmann (Münch. Sitz. Ber. 1887. 179) wirken schon 0,07 Vol.-% bei fünfstündigem Einathmen auf die gewöhnlichen Versuchsthiere tödtlich.

Die Lsg. von H_2S in H_2O , Schwefelwasserstoffwasser, oxydirt sich ziemlich rasch durch den O der Luft unter Bildung von H_2O und Abscheidung von S; Einwirkung des Lichtes befördert die Oxydation (Raab, N. Rep. Pharm. 19. 10). Zur Verlangsamung der Oxydation hat Mohr (Z. 8. 113) empfohlen, die Lsg. mit Petroleum zu überschiechten; Shilton (Ch. N. 60. 335) fügt zu gleichem Zwecke für je 50 ccm gesättigter Lsg. 1 ccm Glycerin zu.

H_2S als Gas, wie auch in Lsg., wird durch oxydirend wirkende Körper zersetzt; so durch die Sauerstoffsäuren des N, Cl, Br, J auch durch SO_2 , die Oxyde vieler Metalle selbst in trockenem Zustande z. B. Mangansuperoxyd (Wagner, D. 195. 532) Bleisuperoxyd, Eisenoxyd. J

wirkt nur zersetzend in Lsgn., die weniger als 25% HJ, die zur Lsg. dient, enthalten; darüber hinaus findet keine Zersetzung statt (Berthelot, C. r. 76. 741). Sie erfolgt durch dunkle elektrische Entladungen (Berthelot, C. r. 82. 1360); durch Erh. auf 440° spurenweise, bei der T. des Erweichens des Glases bis zu 7% des Gases (Beketoff, B. 4. 933); CO₂ zersetzt H₂S bei heller Rothglut nach: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$; Bildung von Kohlenoxysulfid ist fraglich, da dieses in der Hitze selbst zerlegt wird (Köhler, B. 11. 205).

Die Konstitution ist H.S.H (Analogon des H₂O); da beide H-At. durch Metalle ersetzbar sind, so muss H₂S als zweibasische Säure betrachtet werden. Nach Thomsen (B. 3. 192) verhält sich H₂S dagegen als einbasische Säure, seine Formel ist H.(SH) zu schreiben und sind die Sulphydrate H.SR keine sauren, sondern neutrale Salze; in wässriger Lsg. gelingt es nicht, beide H-At. durch Metall zu ersetzen. Thomsen betrachtet die sonst als neutrale Salze geltenden Verbindungen RS als basische oder Oxsulfide $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und die Sulfide R_2S als molekulare Gemenge von $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ und $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$.

Die Sulfide bilden sich durch direkte Vereinigung von S mit Metallen: a) bei gewöhnlicher T. z. B., HgS, CuS; b) bei höherer T. z. B., die Sulfide der Schwermetalle der Cu-Gruppe, auch der meisten Metalle der Fe-Gruppe, die Sulfide der sogen. elektronegativen Metalle, wie Sn, ferner die Sulfide von P, As, Sb, Bi; c) durch starken Druck (Spring, Bl. Acad. Belg. [3] 5. 492) wie PbS, CuS.

Metalloxyde geben beim Erhitzen mit S Sulfid und SO₂, z. B. As₂S₃, Cu₂S, MnS u. s. w.; die Oxyde und Karbonate der Alkalimetalle geben ausser Sulfiden auch Thiosulfate $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach: $3\text{R}_2\text{CO}_3 + 12\text{S} = 2\text{R}_2\text{S}_5 + \text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$, und heissen diese Gemenge Schwefellebern. Durch Erhitzen von Schwefellebern mit Oxyden von Cr, Cl, Ur etc. entstehen die Sulfide dieser Metalle, die auf anderem Wege überhaupt nicht darstellbar sind.

Elemente wie Ti, Al verbinden sich nur dann mit S, wenn ihre Oxyde für sich oder mit Kohle gemengt im CS₂-Dampf geglüht werden, bei manchen Metallen, wie Fe, Pb, Sb genügt das Erhitzen der Oxyde mit CS₂ im geschlossenen Rohre auf 250°, oder die Einwirkung von CS₂ auf in H₂O suspendirte Oxyde bei 200° (Schlagdenhauffen, J. 1856. 293 und 1857. 87).

Aus H₂S entstehen Sulfide, resp. Sulphydrate durch Einleiten des Gases in die Lsgn. von Hydroxyden (z. B. PbO), durch Fällung von Lsgn. der Schwermetalle, Edelmetalle, elektronegativen Metalle, wenn die Lsgn. so weit verd. sind, dass die durch den H₂S nach: $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{S} = \text{RS} + 2\text{HNO}_3$ freigemachte Säure nicht lösend auf das gebildete Sulfid wirkt.

Mit vielen Schwermetallen, die mehrere Sulfide geben, bildet H₂S in Glühhitze die niedrigeren Sulfide, wie Cu₂S, während durch Fällung aus Lsgn. die höheren Sulfide, wie CuS, entstehen.

Sulfide entstehen ferner durch Reduktion von Schwefelsauerstoffverbindungen der Metalle: auf diesem Wege werden z. B. die Sulfide der Erdkalimetalle dargestellt.

In H_2O lösl. sind die Sulfide der Metalle der Alkalien und der Erdalkalien, in H_2O unlösl., aber in Alkalisulfiden zu Sulfosalzen lösl. die Sulfide der elektronegativen Metalle, des Au und der Pt-Metalle; in H_2O und Alkalisulfiden unlösl., in HCl lösl. die Sulfide von Zn, Mn, Fe, Ür; in HCl unlösl., aber in HNO_3 lösl. sind die Sulfide von Ni, Co, Pb, Cu, Ag, Cd, Bi; nur in Königswasser lösl. sind Hg_2S und HgS ; verd. H_2SO_4 wirkt wie HCl , konz. H_2SO_4 zersetzt beim Erhitzen alle Sulfide unter Bildung von Sulfaten neben SO_2 . Sind die mit S verbundenen Metalle oder Metalloide leicht flüchtig, wie Hg, As, so verflüchtigen sich die Sulfide bei Luftabschluss in höherer T. unzersetzt, sie sublimieren. Sind die Metalle dagegen nicht flüchtig, so kann bei Luftausschluss entweder ein vollständiger Zerfall eintreten (Sulfide der Edelmetalle), ein partieller (höhere Sulfide von Sn, Cu etc), oder dieselben bleiben ganz unverändert (Sulfide der unedlen Metalle). Beim Erhitzen unter Luftzutritt kann Bildung von SO_2 und Metall erfolgen: Sulfide der Edelmetalle; von SO_2 und Metalloxyd: Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , SnS_2 ; von Metallsulfat: Alkalisulfide, auch manche Sulfide von Schwermetallen wie Fe, Cu, Pb; bei PbS können beide Reaktionen gleichzeitig eintreten, nach: $PbS + 3O = PbO + SO_2$, und $PbS + 4O = PbSO_4$.

O_3 wirkt bei gewöhnlicher T. sehr energisch auf Sulfide; nach Mailfort (C. r. 97. 860 und 1186) bilden sich Sulfate oder Hyperoxyde neben SO_3 .

Die Halogene zersetzen, wie auch HNO_3 und Halogenwasserstoff, die Sulfide zumeist bei gewöhnlicher T., rascher beim Erhitzen.

H in Glühhitze reduziert aus ihren Sulfiden unter Bildung von H_2S Sb, Bi, Sn, Co, Ag, Hg. Wasserdampf gibt mit manchen Sulfiden Oxyde und H_2S .

Die Sulfhydrate (Hydrosulfide, saure Sulfide) der Alkalimetalle entstehen beim Sättigen der Lsgn. von ROH mit H_2S ; die der Erdkalimetalle beim Lösen der Sulfide in H_2S . Durch alle Säuren werden sie unten Entwicklung von H_2S zersetzt. In Lsg. der Luft ausgesetzt erleiden sie allmählich Zersetzung, bei der zunächst H_2S gebildet, dieser zu H_2O und S oxydiert, und schliesslich der S zu Polysulfuret R_2S_x gelöst wird; nach längerer Zeit kommt es zu totaler Zersetzung und Ausscheidung von S.

Erkennung. H_2S frei oder gebunden wird durch Lsgn. von Pb, Cu schwarz, nach dem Ansäuern mit HCl durch Lsgn. von As, $SnCl_4$ gelb, von $SbCl_3$ orange gefällt. Sehr geringe Mengen von H_2S werden bereits durch den Geruch wahrgenommen, mit alkalischer Bleizuckerlsg. getränktes Papier wird durch Spuren von H_2S gebräunt oder geschwärzt. Leitet man schwefelwasserstoffhaltiges Gas durch eine alkalisch gemachte Nitroprussidnatriumlsg., so färbt sich diese prächtig violett. Nach Caro und Fischer (Fr. 23. 226; B. 1883. 2234) erkennt man Spuren von H_2S , wenn man die zu prüfende Flüss. mit 0,02 Vol. rauch. HCl und einigen Körnchen von schwefelsaurem Paraamidodimethylanilin versetzt und nach dessen Lsg. 1 bis 2 Tropfen verd. Lsg. von Fe_2Cl_6 zusetzt. Bei Gegenwart von H_2S bildet sich Methylenblau.

Anwendung. H_2S dient zum Reinigen der H_2SO_4 von Pb und As, zur Gewinnung von Cu, zur Darstellung von Zinnober, Schwefel-

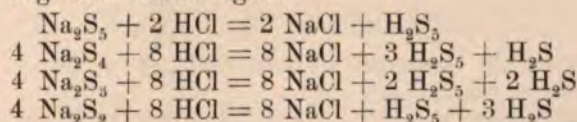
ammonium etc. Ausgebreitete Anwendung findet er in der chemischen Analyse. Der in manchen Industriezweigen reichlich auftretende H_2S wird verbrannt, um die entstandene SO_2 zur Fabrikation von H_2SO_4 oder zur Gewinnung von S zu benutzen ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$).

Wasserstoffsupsulfid.

H_2S_5 (wahrscheinlich); Konstitutionsformel H. S. S. S. S. H.

Geschichtliches. H_2S_5 wurde von Scheele 1777 entdeckt und von Berthollet zuerst genauer untersucht.

H_2S_5 entsteht in Form öliger Tropfen beim Eingiessen eines Polysulfurets, am besten CaS_5 , in HCl . Wird umgekehrt eine Säure zu dem Polysulfuret gebracht, so bildet sich kein Hypersulfid; sondern $\text{RS}_5 + 2\text{HCl} = \text{RCl}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}_1$. Da H_2S_5 reichlich S löst, so ist die Reindarstellung und damit auch die Feststellung der Molekularformel mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden. Berthollet nahm die Formel H_2S_5 , Thénard (A. ch. 48. 79) wegen der Aehnlichkeit mit H_2O_2 , H_2S_2 an; Ramsay (Soc. [2] 12. 857) fand Zahlen, die zwischen H_2S_7 und H_2S_{10} liegen, Sabatier (C. r. 100. 1346) solche, die auf H_4S_5 hinwiesen. Neuester Zeit hat Rebs (A. 246. 356) gefunden, dass aus jedem Polysulfuret Supersulfid und zwar von gleicher Zusammensetzung erhalten wird nach folgenden Gleichungen:



Die Annahme, dass verschiedenen Polysulfureten verschiedene Wasserstoffsupsulfide entsprechen, ist nach Rebs irrig.

Rebs beschreibt H_2S_5 als hellgelbes durchsichtiges Oel; SG. = 1,71 bei 15° , während von allen früheren Untersuchern höheres SG., infolge gelösten S gefunden war. Geruch eigenthümlich, widrig, reizend; Geschmack süß und bitter zugleich. Nach Sabatier (l. c.) lässt es sich unter 4 bis 10 mm Druck bei 60 bis 85° überdestilliren und ist dann farblos; wird bei höherer T. dest., so ist es gelblich gefärbt; es ist sehr beständig, besonders wenn S darin gelöst ist. Zersetzend wirken besonders Licht und alle Körper, die auf H_2S oder S eine physikalische oder chemische Wirkung ausüben, wie J, Br, KMnO_4 , Holzkohle, Pt-Schwamm, H_2O , Alk., Ae. Vollkommen trocken, d. i. in Berührung mit Chlorcalcium, ist es in zugeschmolzenen Röhren unveränderlich (Bunsen, P. A. 46. 103).

Die Konstitution ist wohl von einem zweiwerthigen S durch Bildung einer Kette von 5 At. abzuleiten.

Schwefel und Sauerstoff.

Derzeit sind vier Oxyde des S bekannt, von denen drei sich mit H_2O zu starken Säuren verbinden; ausserdem sechs Sauerstoffsäuren des S, denen keine Anhydride entsprechen, von denen vier, durch eine sehr ähnliche

Konstitution ausgezeichnet, als sogen. Thionsäuren zusammengefasst werden. Dem zunehmenden Gehalte an O entsprechend, werden diese Verbindungen in folgender Reihenfolge betrachtet werden:

Oxyde:

Schwefelsesquioxid S_2O_3
 Schwefeldioxyd SO_2
 Schwefeltrioxyd SO_3
 Schwefelheptoxyd S_2O_7

Säuren:

Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$
 Hydroschweflige Säure H_2SO_2

Schweflige Säure H_2SO_3
 Schwefelsäure H_2SO_4
 Ueberschwefelsäure HSO_4

Thionsäuren:

Dithionsäure $H_2S_2O_6$
 Trithionsäure $H_2S_3O_6$
 Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$
 Pentathionsäure $H_2S_5O_6$

Thioschwefelsäure.

Unterschweiflige Säure, Dithionige Säure.

$H_2S_2O_3$; Konstitutionsformel $SO_2 - \begin{smallmatrix} SH \\ OH \end{smallmatrix}$; MG. 113,84;
 100 Thle. enthalten 1,75 H, 56,14 S, 42,06 O.

Geschichtliches. Stahl hatte 1718 die Auflösung von Fe in wässriger Lsg. von SO_2 beobachtet, was von Berthollet 1789 bestätigt wurde; den gleichen Vorgang bei Anwendung von Zn und Sn beobachteten Fourcroy und Vauquelin 1798. Chaussier entdeckte 1799 bei der Bereitung von Soda durch Glühen von Na_2SO_4 mit Kohle das Natriumthiosulfat. Vauquelin erkannte in diesem Salze mit S verbundenes Na_2SO_4 ; Gay-Lussac (1813) betrachtete die darin enthaltene Säure als eine niedrigere Oxydationsstufe des S als die SO_2 , und nannte sie *acide hyposulfureux* (Kopp, Gesch. Bd. 3. 316).

Der Name Thioschwefelsäure wurde von Wagner (D. 225. 382) in Vorschlag gebracht, um diese Säure von der von Schützenberger entdeckten unterschweifligen Säure zu unterscheiden; ausserdem drückt er eine einfache Beziehung zur H_2SO_4 aus.

Bildungsweise und Darstellung. Die freie Säure und ihr Anhydrid sind nicht bekannt, da beim Zersetzen der Thiosulfate die im ersten Momente entstehende Säure sofort zerfällt nach: $H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S$.

Umgekehrt drückt diese Gleichung auch eine der wichtigsten Bildungsweisen der Thiosulfate aus. Diese entstehen durch Kochen von Lsgn. von Kalium- oder Natriumsulfit mit S nach: $R_2SO_3 + S = R_2S_2O_3$.

Diese Methode wird im fabrikmässigen Betriebe bei der Aufarbeitung der Sodarückstände nach dem von Schaffner angegebenen Verfahren (Polyt. C. Bl. 1870. 1017) angewendet.

Durch Kochen von Alkalihydraten oder Erdalkalihydraten mit S, durch Schmelzen dieser Körper, auch der Alkalikarbonate, mit S bei nicht zu hoher T. entstehen Thiosulfate neben Polysulfureten nach: $6\text{ROH} + 12\text{S} = 2\text{R}_2\text{S}_5 + \text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Polysulfurete R_2S_3 bis R_2S_5 können unter Abscheidung von S(m-2) durch den O der Luft, durch Kaliumbichromat (Döpping und Kettler, B. 7. 1157) in Thiosulfate verwandelt werden, nach: $\text{R}_2\text{S}_5 + 3\text{O} = \text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}_3$ und $2\text{R}_2\text{S}_5 + 4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH}$.

Bisulfide geben mit O geradeauf Thiosulfat: $\text{R}_2\text{S}_2 + 3\text{O} = \text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Monosulfide gehen beim Kochen mit Mangansuperoxyd nach Donath und Müllner (D. 267. 143) Thiosulfat: $2\text{CaS} + 8\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaS}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{Mn}_2\text{O}_3$. Ferner kann durch SO_2 oder Sulfite die Umwandlung von Sulfiden in Thiosulfate erfolgen, wobei Abscheidung von S eintritt: $2\text{R}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$.

Ueber die Darstellung des Natriumthiosulfates im grossen nach diesem Prozesse haben Powell und Atkins (B. 10. 2246) Mittheilungen gemacht.

Polysulfurete scheiden mit SO_2 selbstverständlich mehr S ab, und zwar 1 At. weniger als in 2 Mol. des Polysulfuretes enthalten ist.

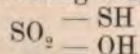
Aus Natriumsulfid und Natriumsulfit bildet sich durch Einwirkung von J Thiosulfat (Spring, P. A. 74. 275) nach: $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaJ}$. Aus Salzen der hydroschwefligen Säure entsteht nach Schützenberger (C. r. 69. 196) Thiosulfat nach: $2\text{HNaSO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Eigenschaften: Von den Salzen der Thioschwefelsäure (Thiosulfate, Unterschweifligsäuresalze, Hyposulfite) sind die der Alkalien, das Calcium- und das Strontiumsalz lösl. Die nicht oder wösl. Salze werden von den Lsgn. der thioschwefelsauren Alkalien meist gelöst. Beim Erhitzen geben die Alkalisalze Sulfat und Sulfid nach: $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$, andere Salze geben ausserdem S und H_2S . Siedende Lsgn. geben Sulfat und H_2S und wenn ihr Metall durch H_2S fällbar ist, Sulfid. Die Lsg. des Calciumsalzes gibt Sulfid und S.

Dem leichten Zerfalle der Thioschwefelsäure entspricht die endothermische Bildungswärme, die nach Thomsen (Thermochemische Untersuchungen. 1882. II. 259) beträgt für $(\text{SO}^2, \text{aq}, \text{S}) = -9310 \text{ cal.}$ für $(\text{SO}^2, \text{S}, \text{aq}) = -1610 \text{ cal.}$ Für die Bildung aus den Elementen ergibt sich wegen der hohen Bildungswärme des H_2O eine exothermische Bildungswärme, und ist diese für $(\text{S}^2, \text{O}^3, \text{H}^2, \text{aq}) = +137830 \text{ cal.}$ Die bei der Oydation zu H_2SO_4 frei werdende Wärme beträgt 215346 cal.

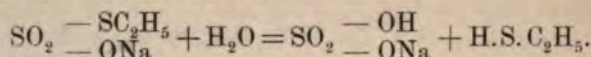
Mit J bilden Thiosulfate Tetrathionate nach: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$. Ebenso wirkt Fe_2Cl_6 bei 40 bis 45° (Popp, Z. [2] 6. 330).

Die Konstitution der Thioschwefelsäure wird mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die von Odling vorgeschlagene Formel

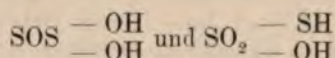


ausgedrückt, nachdem Bunte (B. 7. 646) nachgewiesen hat, dass aus

Natriumthiosulfat und Bromäthyl äthylthiosulfosaures Natrium entsteht, nach: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaBr}$ und dieses mit HCl versetzt H_2SO_4 und Mercaptan liefert nach:



Durch Oxydation des äthylthiosulfosauren Natriums entstehen H_2SO_4 und Aethylsulfosäure. Hierdurch ist das Vorhandensein einer $-\text{SH}$ -Gruppe in der Thioschwefelsäure bewiesen; die Konstitution des Restes $-\text{SO}_3\text{H}$ dagegen ist nicht sicher gestellt. Die von Drechsel (J. pr. [2], 4. 20) betonte Möglichkeit der Existenz zweier isomerer Thioschwefelsäuren



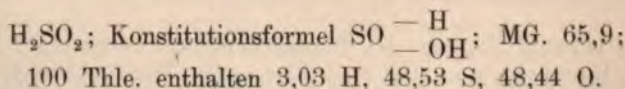
ist somit nicht zutreffend.

Erkennung. Die Lsgn. der Thiosulfate trüben sich auf Zusatz von verd. H_2SO_4 oder HCl sehr bald durch Ausscheidung von S und riechen dann nach SO_2 . Silbernitrat gibt in neutralen Lsgn. einen weissen Niederschlag von $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, der sich in überschüssigem lösl. Thiosulfat löst, sobald aber auf 1 Mol. des letzteren 2 Mol. AgNO_3 zugesetzt sind, entsteht ein bleibender Niederschlag, der bald gelb, braun, schwarz wird und dann aus Ag_2S besteht. Eine Lsg. von Zinnchlorür erzeugt in Thiosulfaten allmählich einen braunen Niederschlag. Fe_2Cl_6 erzeugt eine dunkelviolette Färbung, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell unter Abscheidung von S verschwindet.

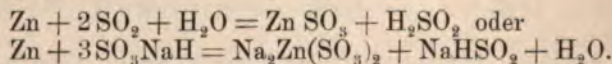
Anwendung findet Thioschwefelsäure nur in der Form des Natriumsalzes (s. d.).

Hydroschweflige Säure.

Unterschweflige Säure.



Geschichtliches. H_2SO_2 wurde von Schützenberger 1869 (C. r. 69. 196) bei der Einwirkung von Zn auf wässrige Lsg. von SO_2 erhalten nach:



Da sich bei der Reaktion kein H entwickelt, so lässt sich die Bildung der Verbindung auch ausdrücken durch: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Zn} = \text{Zn SO}_3 + \text{H}_2$ und $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Dass bei der Einwirkung gewisser Metalle auf eine Lsg. von SO_2 kein H entwickelt werde, trotzdem aber die Metalle gelöst werden, war schon Berthollet, Fourcroy und Vauquelin bekannt (vergl. Thioschwefelsäure), auch hatte Schönbein die kräftig reduzierenden

Eigenschaften der dabei entstehenden gelb gefärbten Flüss. beobachtet, über die Natur des gebildeten Körpers war aber nichts ermittelt.

Darstellung. Zur Darstellung von Na_2SO_2 lässt man eine konz. Lsg. von Natriumhydrosulfit unter Luftabschluss und bei niedriger T. auf Zinkspäne einwirken, wobei Zn ohne Entwicklung von H gelöst wird und nach einiger Zeit sich das $\text{ZnNa}_2(\text{SO}_3)_2$ in grosser Menge ausscheidet. Durch Eingiessen in mit absoluten Alk. z. Thl. gefüllte Flaschen scheidet die vom $\text{ZnNa}_2(\text{SO}_3)_2$ abgegossene Lsg. den Rest dieses Salzes aus, und nach abermaligem Dekantiren von den Kryst. kommt es in niedriger T. in einigen Stunden bei Luftabschluss zur Ausscheidung einer farblosen Masse von feinen verfilzten Nadeln des Na_2SO_2 . Da das Salz sehr oxydabel ist, muss rasch abgepresst werden, durch Lösen in H_2O und Zusatz von Alk. das $\text{ZnNa}_2(\text{SO}_3)_2$, das noch vorhanden ist, entfernt, und neuerlich durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden. In H_2O ist das Salz leicht, in verd. Alk. wenig, in absol. Alk. nicht lösl.; auf das trockene Salz wirkt der O der Luft nicht ein, auf das feuchte dagegen rasch unter Bildung von NaHSO_3 , wesshalb das abgepresste Salz schnell im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen ist. Durch Erwärmen erfolgt Zerfall in H_2O , S, SO_2 , Na_2SO_3 und Na_2S . Zur Darstellung können ausser Zn auch Fe oder Mn (Schützenberger l. c.), Cu (Causse, Bl. 45. 3) benutzt werden. Durch unterphosphorige Säure wird aus SO_2 , bevor vollständige Reduktion eintritt, intermediär eine merkliche Menge von H_2SO_2 gebildet (Maquenne, Bl. [3] 3. 401).

Eigenschaften. Die Konstitution der hydroschwefligen Säure ist zu $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ - \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ anzunehmen, da das Natriumsalz nur 1 At. Na enthält.

Bernthsen (B. 14. 438) hält die um 1 At. H ärmere Formel NaSO_2 , oder, mit Rücksicht auf die zweiwerthige Natur des S und O, die verdoppelte Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ für richtiger und drückt die Bildung aus durch: $\text{Zn} + 4\text{NaHSO}_3 = \text{ZnSO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Da Natriumthiosulfat nur durch Zersetzung an der Luft vorübergehend entsteht, so hält Schützenberger (C. r. 92. 875 und 93. 151) seine Bildungsgleichung und Formel aufrecht; Bernthsen ebenso seine Ansicht (A. 208. 142 und 211. 285).

Die Bildungswärme hat Berthelot zu: + 10,5 Cal. — α bis 5,5 Cal. — α berechnet, wobei $\alpha = 0$ bis 3 Cal. ist (C. r. 83. 416).

Mit organ. Radikalen substituirte hydroschweflige Säuren, in denen an Stelle des an S direkt gebundenen H C_2H_5 , C_6H_5 stehen, sind bekannt.

Das Natriumsalz findet in der Kattundruckerei zur Darstellung einer Indigweiss-Küpe Anwendung.

Schwefelsesquioxyd.

S_2O_3 ; MG. 111,84; 100 Thle. enthalten 57,19 S und 42,81 O.

Geschichtliches. Die Thatsache, dass S in rauchender H_2SO_4 (Buchholz: Gehl. J. 3. 7), und in SO_3 (Vogel, Schw. 4. 121) mit

intensiv blauer Farbe sich auflöst, ist schon lange bekannt. Auch wurde schon von Vogel (l. c.) beobachtet, dass durch Auflösen von wenig S in SO_3 eine grüne, durch Auflösen von mehr S eine braun-gefärbte Flüss. entsteht. Wach (Schw. 50. 1), Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. 1. 485), Stein (J. pr. [2], 6. 172) nahmen wie Vogel an, dass die blaue Farbe der Substanz von gelöstem oder im Zustande sehr feiner Vertheilung vorhandenem S herrühre. R. Weber (P. A. 156. 531) zeigte, dass die blaue Farbe einem neuen Oxyde des S zukomme.

Darstellung. Gut getrocknete Schwefelblumen werden am besten in einem Reagenzglase in auf 12 bis 15° abgekühltes ganz reines SO_3 eingetragen, wobei Tröpfchen einer bläulich-grün gefärbten Flüss. entstehen, die an den Wänden des Glasröhrchens zu Krusten von malachit-ähnlicher Struktur erstarren; das unverändert gebliebene SO_3 wird durch Abgiessen entfernt, der Rest von SO_3 bei 37 bis 38° zum Verdampfen gebracht, und hiedurch die neue Verbindung isolirt. Die Krusten zerfallen beim Schmelzen, allmählich auch schon bei gewöhnl. T. in S und SO_2 ; an feuchter Luft zerfliesslich, geben sie eine klare braune Flüss., die unter Abscheidung von S sich trübt.

In einem Gemische von SO_3 und H_2SO_4 ist S_2O_3 mit blauer Farbe lösl., und sind solche Lsgn. im geschlossenen Glasrohre bei niedrigen T. längere Zeit haltbar; allmählich werden sie grün, dann braun, indess sich SO_2 bildet und S abgeschieden wird. H_2SO_4 oder S bringen sofort Braunfärbung hervor.

Ueber die Konstitution der Verbindung ist nichts bekannt.

Schwefeldioxyd.

Schwefligsäureanhydrid.

SO_2 ; Konstitutionsformel: $\overset{\text{II}}{\text{S}} \begin{array}{c} \text{--- O} \\ \text{--- O} \end{array} > \text{ oder } \overset{\text{IV}}{\text{S}} \begin{array}{c} \text{= O} \\ \text{= O} \end{array}$; MG. 63,9;

100 Thle. enthalten 50,05 S, 49,95 O.

Geschichtliches. SO_2 war seinen Wirkungen nach schon den Alten bekannt, da es bei der Verbrennung des S entsteht; Priestley fing es 1775 als Gas über Hg auf; Lavoisier erkannte es als eine Säure, die weniger O enthält als H_2SO_4 .

Vorkommen. Von thätigen Vulkanen werden oft sehr bedeutende Mengen SO_2 ausgestossen und gelegentlich geht dasselbe in benachbarte Quellen über (Ricciardi, G. 18. 38; B. 1887. 464).

Bildung und Darstellung. Die Bildung des SO_2 ist zurückzuführen auf die Oxydation von S oder Metallsulfiden, die Desoxydation der H_2SO_4 und die Zersetzung von Thioschwefelsäure und von Thionsäuren. Erfolgt die Oxydation von S durch Verbrennen desselben in der Luft oder O, so entsteht aus 91,1 bis 95,5% des S SO_2 , 2,48 bis 2,80% geben SO_3 . Sind sogen. Kontaksubstanzen, poröse Körper wie Fe_2O_3 oder andere Metalloxyde zugegen, so steigt die Menge des

zu SO_3 verbrennenden S auf 9,5 bis 13,1 % (Pierson, Chem. Ind. 6. 72). Desshalb entsteht auch bei der Darstellung von SO_2 im Fabrikbetriebe aus Eisenkies (FeS_2) stets mehr oder weniger SO_3 . (Wöhler, 1852; auch von Scheurer-Kestner, C. r. 80. 1230 und Lunge und Salathé, B. 10. 1824 direkt nachgewiesen.) Nach Schützenberger (Bl. N. S. 32. 610) soll überdies auch S_2O_7 sich bilden. Statt O oder Luft können auch Oxyde, wie CuO , MnO_2 die Oxydation bewirken; es bilden sich dabei: $2\text{CuO} + 2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$ oder $\text{MnO}_2 + 2\text{S} = \text{MnS} + \text{SO}_2$ oder $2\text{MnO}_2 + \text{S} = 2\text{MnO} + \text{SO}_2$.

SO_2 entsteht ferner beim Verbrennen von H_2S und CS_2 , beim Durchleiten elektrischer Funken durch ein Gemisch von Schwefeldampf und CO_2 , Stickoxydul oder Stickoxyd (Chevrier (C. r. 69. 136).

Zur Desoxydation der H_2SO_4 können freie H_2SO_4 und Sulfate benutzt werden. Freie H_2SO_4 wird am bequemsten durch Cu oder Hg in der Wärme zersetzt nach: $\text{Cu} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; doch bringen auch Fe, Zn oder Kohle dieselbe Wirkung hervor, dabei entstehen aus: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} = 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Reduktion mit S ist von Dumas (Traité de Chimie, 1. 149) empfohlen worden und nach Anthon (D. 150. 379) zur Bereitung von SO_2 in regelmässigem Strome sehr geeignet. Bei der Darstellung mit Kohle soll keine stärkere Säure als vom SG. 1,825 verwendet werden, da solche theilweise bis zu S reduziert wird; schwächere Säure liefert etwas H_2S (Scott, Pol. C. Bl. 25. 984). Nach Stolba (J. pr. 99. 54) ist die Darstellung aus entwässertem Eisenvitriol und S nach: $\text{FeSO}_4 + 2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{SO}_2$ sehr bequem; für die Darstellung im Grossen eignet sich auch die Zersetzung von entwässertem Zinkvitriol durch Zinksulfid (Parnell, B. 11. 1269). Zur Darstellung von SO_2 bei gewöhnlicher T. in einem Kipp'schen oder ähnlichen Apparate empfiehlt Neumann (B. 20. 1584) ein Gemenge von Calciumsulfit (3 Thle.) mit Gips (1 Thl.) in Würfeln zu formen, und dieselben nach dem Erhärten und Trocknen an der Luft mit roher, konz. H_2SO_4 zu zersetzen.

Eigenschaften. SO_2 ist ein farbloses Gas von dem ersticken- den Geruche des verbrennenden S. SG. nach Gay-Lussac 2,255 (Luft = 1), nach Berzelius 2,247, nach Thomsen 2,222, nach Buff 2,228; 1 l SO_2 wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,862 g.

Da 1 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. O sich zu 2 Vol. SO_2 kondensiren, ergibt sich das theoretische SG. = 2,21328, und die Ursache der Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie liegt bei SO_2 daran, dass dieses, wie alle leicht coercibeln Gase in der Nähe seines Sied. nicht völlig dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Amagat (N. Arch. ph. nat. 40. 320; 41. 365; C. r. 73. 183; 68. 1170) bestimmte das Verhältniss der Produkte aus Druck und Volumen $\frac{PV}{P_1V_1}$ für verschiedene T. und fand bei

15°	1,0185	150°	1,0032
50°	1,0110	200°	1,0021
100°	1,0054	350°	1,0016.

Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze werden also bei höherer T. geringer.

Für das SG. des gesättigten Dampfes von SO_2 , bezogen auf H_2O von 0° und für T. von $+7,3^\circ$ bis $154,9^\circ$ geben Cailletet und Matthias (C. r. 104. 1563) folgende Tabelle:

für $+7,3^\circ$	SG. = 0,00624	für $+100,6^\circ$	SG. = 0,0786
16,5	0,00858	123,0	0,1340
24,7	0,0112	130,0	0,1607
37,5	0,0169	135,0	0,1888
45,4	0,0218	144,0	0,2195
58,2	0,0310	152,5	0,3426
78,7	0,0464	154,9	0,4017
91,0	0,0626		

Kritischer Punkt (Cailletet und Matthias l. c.) $+156^\circ$.

Ausdehnungskoeffizient für 1° nach Amagat (C. r. 73. 183):

zwischen 0° und 10°	= 0,004233	bei 150	0,003718
" 10 " 20	0,004005	" 200	0,003695
bei 50	0,003846	" 250	0,003685
" 100	0,003757		

Regnault hatte zwischen 0° und 100° 0,003845; Magnus 0,003856 gefunden.

Die spez. Wärme auf Luft bezogen ist 0,3414, auf H_2O bezogen 0,1544 (Regnault, J. 1863. 84).

Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Vol. beträgt 1,2561 (Müller, P. A. [2] 18. 94).

Die Bildungswärme ist von Thomsen (Thermochem. Untersuchungen. Bd. 2. 247) für

$$(\text{S}, \text{O}^2) \text{ gasförmige Säure } \begin{cases} = 71720 \text{ cal. (monoklin. S)} \\ = 71080 \text{ cal. (rhomb. S)} \end{cases}$$

dieselbe nach Berthelot zu 34,05 Cal. gefunden worden.

SO_2 löst sich in H_2O und Alk. reichlich (s. unten), konz. H_2SO_4 absorbiert 0,009 ihres Gewichts oder das 58fache ihres Vol., verd. um so mehr, je mehr H_2O sie enthält (Kolb, D. 209. 270). 1 ccm Holzkohle (1,57 g) absorbiert nach Favre (A. ch. [5] 1. 209; Kayser, P. A. [2] 12. 526) 165 cm SO_2 . Für 1 g des letzteren werden dabei 168, für 1 Mol. 10734 cal. entwickelt. Kampher absorbiert 308, Eisessig 318, Sulfurylchlorid 187 Vol. SO_2 .

SO_2 wird durch geringe Kältegrade (-10°) zu einer farblosen Flüss. kondensiert; der Sied. liegt nach Pierre (C. r. 76. 214) bei -8° , wobei der mögliche Fehler von $0,2^\circ$ abgerechnet ist; Faraday hatte, -10° , Regnault (J. 1863. 70) $-10,08$, Bunsen $-10,5^\circ$ gefunden. Die Spannkraft ist nach Bunsen bei 0° etwa 2, bei 10° über 3, bei 20° etwa 6 Atm.; nach Regnault (C. r. 50. 1063)

bei -25°	373,79 mm Hg	bei $+30^\circ$	3431,80 mm Hg
20	479,46	40	4670,23
10	762,49	50	6220,01
0	1165,06	60	8123,80
+10	1719,55	65	9221,40
20	2462,05		

Absoluter Sied. 157 bis 161° (Ladenburg, B. 1878. 821), $155,4^\circ$ (Sajotschewsky, P. A. [2] 1879. Beibl. 741). Dampfspannung bei kritischer T. 78,9 Atm.

Bei gewöhnlicher T. vergast flüss. SO_2 sehr schnell; der nicht vergaste Theil bleibt eine Zeit lang flüss., die T. sinkt unter vermindertem Drucke auf -68° ; der Erstarrungspunkt ist $-76,1^\circ$ (Faraday, C. r. 53. 846).

Die scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten und Vol. bei verschiedenen T. sind nach Drion (A. ch. [3] 56. 5):

T.	Volum	Ausdehnungs- koeffizient für 1°
0°	1.00000	0,001734
10	1,01806	0,001878
50	1,10607	0,002585
80	1,19664	0,003608
100	1,27958	0,00459
120	1,39797	0,007565
130	1,48365	0,009571

SG. des festen SO_2 ist höher als das des flüss.

SG. des flüss. SO_2 bei $0^\circ = 1,4338$, bei $21,7^\circ = 1,3757$, bei $62^\circ = 1,2523$, bei $102,4^\circ = 1,1041$. Latente Wärme bei $0^\circ = 91,2$, bei $10^\circ = 88,7$, bei $20^\circ = 84,7$, bei $30^\circ = 80,5$, bei $40^\circ = 75,5$, bei $50^\circ = 70,9$, bei $60^\circ = 69,0$ cal. (Caillietet und Matthias, C. r. 104. 1563). Der Zusammendrückungskoeffizient ist bei 606 Atm. und $-14^\circ = 0,0003014$ (Caillietet, C. r. 75. 77). Die Verflüssigungswärme ist $= 5644$ cal. (Favre, A. ch. [5] 1. 209). Brechungsexponent nach Bleekrode (R. 4. 77) $n = 1,350$ für 15° und die Na-Linie D und $1,357$ für 13° und Sonnenlicht; nach Dechant (M. 5. 615) $1,340$.

Flüss. SO_2 löst P, S, J, Br auch einige Harze in geringer Menge; mit Ae., Chloroform, CS_2 mischt es sich, nicht mit konz. H_2SO_4 (Sestini, [2] 10. 226), mit flüss. SO_3 in jedem Verhältnisse.

Trockenes SO_2 nimmt keinen O auf; leitet man es aber mit Luft über erh. Platinschwamm oder andere Kontaksubstanzen (vergl. SO_3), so entsteht SO_3 . Mit O_3 bildet es SO_3 und O_2 , mit Cl vereinigt es sich im Sonnenlichte zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 ; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammentreffen von SO_2 und Cl in Eisessig oder bei Einwirkung von SO_2 auf mit Cl gesättigte Holzkohle. Mit einer Anzahl von Superoxyden tritt SO_2 direkt zu Sulfaten zusammen: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$.

Durch den elektrischen Funken tritt allmählich Zersetzung nach $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ ein, wenn SO_2 in einer Röhre ohne Hg eingeschlossen und Elektroden von Platindraht benutzt werden; wie schon Deville beobachtet hatte, tritt nach einiger Zeit ein Stillstand ein, dafür bildet sich Schwefelplatin und eine Verbindung von S mit SO_3 , aber kein freier O (Berthelot, C. r. 96. 298). Durch CO wird SO_2 reduziert nach: $2\text{CO} + \text{SO}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{S}$, C bildet Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff nach: $4\text{SO}_2 + 9\text{C} = 6\text{CO} + 2\text{COS} + \text{CS}_2$ (Berthelot, l. c.).

SO_2 ist Nichtleiter des elektrischen Stromes (Magnus, P. A. 104. 533); das Lichtbrechungsvermögen ist nach Faraday, Delarive ungefähr gleich dem des H_2O . Reagirt wie alle Anhydride nicht sauer, wohl aber sobald es H_2O aufnimmt, sich darin zu H_2SO_3 löst (Wilson, Soc. 1. 332).

SO_2 und seine Lsg. in H_2O die H_2O_3 sind giftig; 0,04% des Gases rufen bei Thieren nach einigen Stunden Dyspnoe und Trübung der Horn-

haut hervor; die Wirkung beruht auf der Absorption des SO_2 durch das Blut und seine Oxydation zu H_2SO_4 . Nur die freie H_2SO_4 , nicht aber deren Salze sind giftig (M. Ogata, Arch. f. Hyg. 2. 223).

Pfeiffer (Hyg. Tagesfragen. III. 1) wies nach, dass bei höher organisirten Thieren durch SO_2 als Gas oder in wässriger Lsg. in aller kürzester Zeit der Tod eintritt; in weniger konz. Form wird SO_2 von Warmblütern besser vertragen, als von Kaltblütern, bei 0,1 g pro Dosi tritt geringe Reaktion ein; beim Menschen rufen 0,08 g, auf 24 Stunden vertheilt, Störungen im Verdauungsapparat hervor; die Salze der H_2SO_3 sind selbst in grossen Mengen keine Gifte, wenngleich sie Reizungen, allmählich Anämie und Schwächezustände bewirken.

Auf thierische Fasern, wie Wolle, Seide, auch Federn, Schwämme wirkt SO_2 bleichend. Auch gewisse Pflanzenfarbstoffe werden dadurch verändert; jedoch ist die Wirkung nicht stets die gleiche. Während die rothen Farbstoffe der Rothen Rübe (*Beta vulgaris*) und des Gartenfuchsschwanzes (*Amaranthus caudatus*) dauernd gebleicht werden, werden rothe Rosen nur vorübergehend entfärbt. Es bildet sich, wie es scheint, eine ungefärbte Verbindung mit SO_2 , da Erwärmen oder Eintauchen in verd. H_2SO_4 den gebleichten Rosen ihre ursprüngliche Farbe wiedergibt. Auf gelbe Farbstoffe, auch Chlorophyll ist SO_2 ohne Wirkung; Cellulose (Stroh, Holz) wird gebleicht. Die schädliche Wirkung des im sogen. Hüttenrauch enthaltenen SO_2 ist in erster Linie der aus SO_2 entstehenden H_2SO_4 , nicht dem SO_2 selbst zuzuschreiben. (Ueber Erkennung und Anwendung von SO_2 siehe bei H_2SO_3 .)

Schweflige Säure.

H_2SO_3 ; Konstitutionsformel $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{IV} & \text{—OH} \\ & \text{—OH} \end{smallmatrix}$ oder $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{—S—O—OH} \end{smallmatrix}$; MG. 81,86;
100 Thle. enthalten 39,07 S, 58,49 O, 2,44 H.

Die Lsg. des SO_2 kann auch als eine Lsg. von H_2SO_3 angesehen werden; in anderer Form ist das Hydrat nicht bekannt, bei dem Versuche die Lsg. zu konzentriren, entweicht SO_2 . Dagegen sind Salze bekannt, die der zweibasischen Natur der Säure entsprechend die Zusammensetzung R_2SO_3 , neutrale Sulfite, oder RHSO_3 , saure oder Hydro-sulfite, besitzen.

Beim Einleiten von SO_2 in H_2O wird das Gas reichlich absorbiert; nach Bunsen und Schönfeld (A. 95. 2) absorbiert 1 Vol. H_2O unter 760 mm Druck bei t (zwischen 0 und 20°) $79,789 - 2,6077t + 0,029349t^2$ Vol. SO_2 ; 1 Vol. der gesättigten Lsg. enthält bei t° $68,861 - 1,87025t + 0,01225t^2$ Vol. SO_2 .

Der Absorptionskoeffizient beträgt für T. zwischen 20 und 40° $75,182 - 2,1716t + 0,01903t^2$ und der Gehalt der wässrigen Lsg. an Gas $60,952 - 1,38898t + 0,00726t^2$.

Nach Carius (A. 94. 148) beträgt der Absorptionskoeffizient für Alk. unter 760 mm Druck bei t° $328,62 - 16,95t + 0,3119t^2$ und das SG. der Lsg. $1,11937 - 0,014091t + 0,000257t^2$. Hieraus ergibt sich folgende Tabelle: 1 Vol. gesättigter Lsg. enthält an Gas bei

T.	H ₂ O	Alk.	T.	H ₂ O	Alk.
0°	68,861 Vol.	216,40 Vol.	21°	34,986 Vol.	93,42 Vol.
1	67,003	207,70	22	33,910	90,69
2	65,169	199,29	23	32,847	88,24
3	63,360	191,16	24	31,800	86,08
4	61,576	183,32	25	30,766	84,20
5	59,816	175,36	26	29,748	
6	58,080	168,48	27	28,744	
7	56,369	161,49	28	27,754	
8	54,683	154,78	29	26,788	
9	53,021	148,36	30	25,819	
10	51,383	142,22	31	24,873	
11	49,770	136,36	32	23,942	
12	48,182	130,79	33	23,025	
13	46,618	125,50	34	22,122	
14	45,079	120,50	35	21,234	
15	43,564	115,78	36	20,361	
16	42,073	111,34	37	19,502	
17	40,608	107,19	38	18,658	
18	39,165	103,32	39	17,827	
19	37,749	99,74	40	17,013	
20	36,206	96,44			

Nach Sims (Soc. 14. 1) beträgt das Gewicht und Volumen des von 1 g H₂O bei 760 mm absorbierten SO₂ für die T.

	G.	V.		G.	V.
8°	0,168	58,7	32°	0,073	25,7
12	0,142	49,6	36	0,065	22,8
16	0,121	42,2	40	0,058	20,4
20	0,104	36,4	44	0,053	18,4
24	0,092	32,3	48	0,047	16,4
28	0,083	28,9	50	0,045	15,6

Das SG. der gesättigten Lsg. von SO₂ in H₂O wurde von Bunsen und Schönfeld (l. c.) gefunden bei

$$0^{\circ}=1,06091, \quad 10^{\circ}=1,05472, \quad 20^{\circ}=1,02386, \quad 40^{\circ}=0,95548.$$

Anthon (Ch. C. 1860. 744) gibt bei 15° für SG. und Prozentgehalt an SO₂ folgende Tabelle

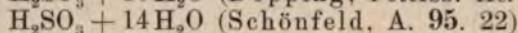
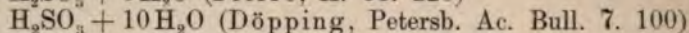
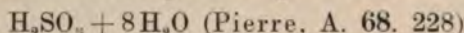
D	%	D	%
1,046	9,54	1,020	4,77
1,036	8,59	1,016	3,82
1,031	7,63	1,013	2,86
1,027	6,68	1,009	1,90
1,023	5,72	1,005	0,95

Scott (Pol. C.-Bl. 1873. 826) gibt bei 15° das SG. für 0,5 bis 10,0% SO₂ Gehalt an zu

%	SG.	%	SG.	%	SG.
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Die Absorptionswärme für H_2O ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 249) für $(\text{SO}_2, \text{aq}) = 7699$ cal. für gasförm. Säure; $= 1500$ für kondens. Säure; die Wärmetönung bei der Bildung von SO_2 in wässriger Lsg. $(\text{S}, \text{O}_2, \text{aq}) = 78780$ cal.

Hydrate. Mit H_2O verbindet sich H_2SO_3 in niedriger T. zu kryst. Massen, die als Hydrate der H_2SO_3 angesehen werden können; ihre Zusammensetzung wurde gefunden zu



sie schmelzen bei 4° , geben dabei SO_2 ab und haben Dichten grösser als H_2O .

H_2SO_3 oxydirt sich leicht, sie reduziert selenige und tellurige Säure zu Se und Te, salpetrige Säure, Stickstofftetroxyd, Salpetersäure zu Stickoxyd, Chloride der Edelmetalle bei H_2SO_3 im Ueberschuss zu Metall. Ebenso werden die Sauerstoffsäuren der Halogene durch SO_2 reduziert. Aus HClO und SO_2 entsteht H_2SO_4 und HCl . Aus HJO_3 scheidet SO_2 zuerst J aus, welches dann in HJ verwandelt wird. Viele Oxyde der Metalle, besonders die sauren Oxyde werden durch H_2SO_3 reduziert.

Die wässrige Lsg. der H_2SO_3 oxydirt sich an der Luft allmählich zu H_2SO_4 , deshalb zeigen vor längerer Zeit bereitete Lsgn. stets die Reaktionen der H_2SO_4 . Dabei scheint das Licht eine gewisse Rolle zu spielen, indem nach Löw (Sill. J. 49 [2] 368) durch Sonnenlicht eine Umsetzung nach: $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ eintreten kann.

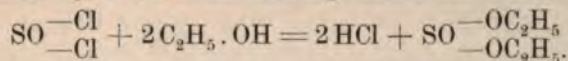
Die Halogene geben mit H_2SO_3 sogleich H_2SO_4 und Halogenwasserstoff. Auf 1 Mol. Cl werden hierbei 73907 cal. entwickelt (Thomsen, P. A. 151. 194). Durch J wird eine vollständige Zersetzung nur in sehr verd. Lsgn. erzielt, da HJ mit konz. H_2SO_4 J und SO_2 bildet.

Durch energischere Reduktionsmittel kann H_2SO_3 selbst reduziert werden; phosphorige Säure scheidet S ab und bildet H_3PO_4 ; mit P entsteht im zugeschmolzenen Rohr bei 200° H_2S , mit nascirendem H entsteht H_2O und H_2S . Durch Zn, Fe, Sn, Cu wird sie zu hydroschwefliger Säure H_2SO_2 reduziert. Im geschlossenen Rohr gibt H_2SO_3 bei 170 bis 180° H_2SO_4 , S und H_2O . Die Zersetzung erfolgt um so langsamer, je konz. die Lsg. ist (Geitner, A. 129. 350).

Die wässrige Lsg. des SO_2 zeigt die Eigenschaften einer Säure, röthet Lakmus, treibt CO_2 aus ihren Verbindungen aus, verbindet sich mit Metallhydroxyden zu zwei Reihen von Salzen RHSO_3 und R_2SO_3 , aus denen sie selbst durch stärkere Säuren leicht verdrängt wird.

Die Konstitution der hypothetischen H_2SO_3 ist in neuerer Zeit mit grosser Wahrscheinlichkeit durch Michaelis und Wagner (B. 7. 1073) sichergestellt worden. Der Theorie nach sind zwei isomere H_2SO_3 möglich, nämlich: $\text{H}.\text{SO}_2.\text{OH}$ und $\text{HO}.\text{SO}.\text{OH}$. Von einer Säure der ersten Art kann nur ein Derivat existiren, in welchem beide H-At. durch dasselbe Radikal ersetzt sind. Es gibt aber zwei Aethylverbindungen $\text{SO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, den Schwefligsäure-Aethyläther Sied. 161° und Aethylsulfonsäure-Aethyläther Sied. 207° . Da letzterer unzweifelhaft nach seiner Bildung $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ ist, so muss der Schwefligsäure-Aethyl-

äther $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{—OC}_2\text{H}_5 \\ \text{—OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, der Aether der symmetrischen H_2SO_3 sein; eine Bestätigung hiefür gibt auch die Bildung dieses Ae. aus Thionylchlorür und Alk.



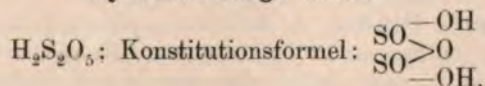
Die Salze der H_2SO_3 (Sulfite) entstehen durch Einwirkung von SO_2 oder H_2SO_3 auf Oxyde, Hydroxyde, Karbonate von Metallen; durch Fällung von Lsgn. von Metallsalzen mit lösl. Sulfiten; durch Zersetzung von Trithion- und Tetrathionsäure mit Alkalien; durch Erhitzen von S mit den Karbonaten von Ca, Sr, Ba mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 120° bis 130° .

Die neutralen Salze sind geruchlos, reagiren alkalisch. Die Salze der Alkalien sind lösl., alle andern unlösl. oder wölsl.; die sauren Salze (Hydrosulfite), die stark nach SO_2 riechen, sind sämtlich in H_2O lösl. Alle Sulfite gehen an der Luft oder bei Einwirkung oxydierender Substanzen in Sulfate über. Durch Erhitzen mit Kohle, im Wasserstoffstrome, auch mit anderen Metallen werden sie zumeist zu Sulfiden reduziert. Durch Aufnahme von S beim Erwärmen geben die Lsgn. von Sulfiten Thiosulfate, auch Trithionate; dasselbe geschieht durch Erwärmen mit Sulfiden.

Erkennung. SO_2 , resp. Sulfite, die mit Säuren SO_2 entwickeln, werden erkannt an dem charakteristischen Geruche des SO_2 , an der Blaufärbung von mit Stärke und Kaliumjodat bestrichenen Papierstreifen (Persoz, A. 64. 408), an der Entfärbung von blauer Jodstärke (Schönbein, P. A. 70. 88), an der Ueberführung der SO_2 in H_2S durch nascirenden H, an der Rotfärbung einer verd. mit NH_3 versetzten Lsg. von Nitroprussidnatrium, an der Blutrotfärbung, später Entfärbung einer Lsg. von Fe_2Cl_6 , an der Zersetzung von H_2S unter Ausscheidung von S. Mit lösl. Barium- und Calciumsalzen gibt H_2SO_3 schwerl. Verbindungen, die, wenn rein, durch HCl unter Entwicklung von SO_2 vollkommen gelöst werden; bei einem Gehalt von H_2SO_4 (vergl. oben) bleibt unlösl. BaSO_4 , resp. CaSO_4 zurück. AgNO_3 gibt einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Alkalisulfitlsg. und in NH_3 löst. Aus den Lsgn. fällt beim Kochen weisses Ag (Unterschied von Thioschwefelsäure und den Polythionsäuren).

Anwendung. SO_2 dient zur Darstellung von H_2SO_4 , als Antichlor, zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, zum Aufschliessen von Alaunschiefer, Extrahiren von Kupfererzen, Reinigen von Eisenerzen, zum Konserviren, Desinfiziren, Bleichen, als Feuerlöschmittel, gegen Hautkrankheiten etc.

Pyroschweflige Säure.



Diese Säure ist nur in der Form ihrer Salze mit K (Muspratt, A. 50. 259) Na und NH_4 bekannt. Das Kaliumsalz scheidet sich in

schwer lösl. Krystallen ab, wenn man SO_3 in heisse Lsg. von K_2CO_3 leitet. Die Darstellung der Salze mit Ca, Sr, Ba durch Umsetzung der Alkalipyrosulfite mit CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 gelingt nicht. Diese Eigenthümlich-

keit zeigt auch die Dichromsäure, die als $\begin{array}{c} \text{CrO}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CrO}_2-\text{OH} \end{array}$ betrachtet wird. (Meystowicz, O. 1. 73.)

Schwefeltrioxyd.

Schwefelsäureanhydrid.

SO_3 ; Konstitutionsformel: $\begin{array}{c} \text{II}-\text{O} \\ | \\ \text{S}-\text{O} > \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{VI}=\text{O} \\ | \\ \text{S}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$; MG. 79,86;

100 Thle. enthalten 40,05 S, 59,95 O.

Geschichtliches. Nach Kopp (Gesch. Bd. 3. 311) scheint schon Basilius Valentinus (Ende des 15. Jahrh.) SO_3 in Händen gehabt zu haben („Philosophisches Salz“); sicher war dies bei Lemery 1675 der Fall, der SO_3 aus Eisenvitriol durch Dest. erhalten hat. Die Darstellung aus Vitriolöl beschrieb zuerst Bernhardt 1755 (Chymische Versuche und Erfahrungen 1775); für das Anhydrid der H_2SO_4 erklärten den Körper Scheele und Guyton de Morveau 1786.

Bildung und Darstellung. SO_3 entsteht bei Zerlegung von SO_2 unter dem Einflusse des Lichtes, durch den elektrischen Funken (H. Buff und A. W. Hofmann, A. 113. 129). Gleiche Wirkung übt $\text{T.} = 1200^\circ$ aus (Deville, Bl. [2] 3. 366); nach Hautefeuille (Bl. [2] 7. 206) genügt im zugeschmolzenen Rohre $\text{T.} = 440^\circ$. Die Umsetzung erfolgt nach: $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ unter Abscheidung von S. SO_3 bildet sich ferner durch Vereinigung von SO_2 und O unter der Einwirkung des elektrischen Funkens (H. Buff und A. W. Hofmann l. c.); jedoch ist die Umwandlung nur eine partielle, wenn das gebildete SO_3 nicht durch Vitriolöl absorbirt wird (Deville l. c.). Nach Berthelot (C. r. 86. 20) soll hierbei nicht SO_3 , sondern S_2O_7 (vergl. dieses) entstehen. SO_3 entsteht auch durch Einwirkung von O_3 auf SO_2 , beim Verbrennen von S oder Schwefelmetallen (Schwefelkies, Scheurer-Kestner, C. r. 99. 917; D. 257. 28; Lunge, B. 1877. 1824; Ch. Z. 1883. 29); die Menge des bei letzterem Prozess gebildeten SO_3 ist aber sehr gering im Vergleiche zu der des gebildeten SO_2 . Kommt jedoch ein Gemenge von SO_2 und O oder Luft mit sogen. Kontaksubstanzen zusammen, so erfolgt die Bildung von SO_3 in reichlicher Menge. Als Kontaksubstanzen können wirken Fe_2O_3 (Kiesabbrände) (Scheurer-Kestner, C. r. 80. 1230; Lunge und Salathé, B. 10. 1824); Cr_2O_3 , Mn_2O_3 sowie andere Metalloxyde (Mahla, A. 81. 255), die in gelindem Glühen die Bildung von SO_3 einleiten. Pt in Form von Blech oder Schwamm wirkt bei gewöhnlicher T. nicht, wohl aber weit unter Glühhitze (Phillips, Magnus, P. A. 24. 610; Piria, J. 1855. 308); Cu-Schwamm wirkt erst nach oberflächlicher Oxydation (Mahla l. c.). Wie Pt verhalten sich Ir, Pd, wenn sie auf Bimsstein oder Asbest niedergeschlagen und dadurch thun-

lichst fein vertheilt sind (C. Winkler, D., 218. 128 und D.R.P. 4566, 219, 1878). Die besten Resultate erhielt Winkler durch Asbest mit 8,5% Pt-Gehalt und Verwendung von reinem SO_2 und reinem O. Unter solchen Bedingungen wurden ca. 73% des SO_2 in SO_3 übergeführt, während bei Anwendung von Luft statt reinem O nur 47,4%, selbst nur 11,5% SO_2 oxydirt wurden. Am besten erhält man das erforderliche Gemenge von SO_2 und O durch Zersetzung von englischer H_2SO_4 in einem mit glühenden Porzellan- oder Quarzstücken gefüllten Rohre, in dem aus $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$ werden. Durch Abkühlung des Gasgemenges und durch Trocknen mit konz. H_2SO_4 erhält man SO_2 und O wasserfrei und wandelt dieselben durch den erh. Pt-Asbest in SO_3 um. Nach demselben Principe ist das Hänisch und Schröder patentirte (Engl. Pat. 9188) Verfahren, das auch noch höheren Druck in Anwendung bringt, eingerichtet.

Zur Darstellung von SO_3 benutzt man gewöhnlich Vitriolöl (Dischwefelsäure, rauchende Schwefelsäure). Diese Verbindung zerfällt in höherer T. nach: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ und da die Sied. der beiden Spaltungsprodukte weit auseinander liegen, so gelingt es, dieselben durch Dest. zu trennen. Die Dest. aus gut getrockneten Retorten liefert in den zuerst übergehenden Theilen des Destillates durch Abkühlung fest werdendes SO_3 , indess bei länger fortgesetzter Dest. ein Gemenge von SO_3 und H_2SO_4 übergeht. Nach Berzelius sollen die Retorten hauptsächlich von der Seite erh. werden, da dann SO_3 bei weitem leichter übergeht; nach Osann (D. 151. 158) befördert das Einlegen eines spiralförmig gewundenen Platindrahtes die Dest. und erhöht die Ausbeute. Aus englischer H_2SO_4 lässt sich SO_3 nur durch Anwendung von P_2O_5 als H_2O entziehendem Mittel gewinnen, und muss ein Ueberschuss von P_2O_5 angewendet werden (Barreswil, C. r. 25. 30; Evans, Pharm. J. Trans. 8. 127). Aus wasserfreien Sulfaten lässt sich durch Zerlegung derselben in Glühhitze gleichfalls SO_3 gewinnen. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ findet im Fabrikbetriebe Verwendung und zerlegt sich nach: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. Diese Methode ist am längsten bekannt (vergl. Geschichtliches). Auch die Sulfate von Sb, Ag, Pt, Bi, wie Natriumpyrosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Berzelius, Prelier, Pharm. C. Bl. 1848. 304) zerfallen in gleicher Weise. Sind diese Salze nicht ganz trocken, so entsteht natürlich nicht bloss SO_3 , sondern es geht auch in Folge der hohen T., die zur Zerlegung erforderlich ist, H_2SO_4 mit über. Die Dest. dieser Salze muss in Steinzeug- oder Porzellan-Retorten ausgeführt werden. Natriumpyrosulfat erh. man mit MgSO_4 , wobei ein Doppelsalz $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ zurückbleibt (Wolters D.R.P. 3110 und 6091).

Zur Gewinnung von ganz reinem SO_3 muss nach Weber (P. A. 159. 315) mehrfach rektifizirt werden und schliesslich durch wiederholtes Schmelzen in mässiger Wärme und Abgiessen des verflüssigten Antheiles von dem ungeschmolzenen Reste getrennt werden. Erst wenn die ganze Menge leicht schmilzt, ohne schwerer schmelzbare Rückstände zu geben, ist SO_3 als rein anzusehen.

Eigenschaften. SO_3 ist bei gewöhnlicher T. fest, bildet lange feine Nadeln, die bei $14,8^\circ$ schmelzen (Rebs, A. 246. 379). Nach

Marignac (Arch. ph. nat. **22**. 225; **58**. 228) und Schulz-Sellak (B. **3**. 215) hatte man zwei isomere Anhydride angenommen, von denen αSO_3 aus rauchender H_2SO_4 erhalten werden soll, unter 760 mm bei 46° siedet, und bei 20° eine Tension = 200 mm Hg besitzt; es soll bei 16° in langen, farblosen Prismen, die gleichen S. zeigen, erstarren. Bei T. unter 25° , nicht über 27° , verwandelt sich nach Schultz-Sellak die α -Modifikation in ausserordentlich feine weisse Nadeln von βSO_3 , die erst über 50° flüssig werden, und dann wieder zu αSO_3 erstarren. Weber (P. A. **159**. 313) hat die Existenz der beiden Modifikationen bestritten, indem er fand, dass durch Zusatz von wenig H_2SO_4 zu SO_3 sich ein bei 8 bis 10° zu spiessigen Kryst. erstarrendes Produkt erhalten lässt, das über 10° ein dickflüssiges, stark rauchendes Liquidum vom SG. 1,983 bildet, dessen Formel $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_3$ ist. Rebs (l. c.) fand, dass die asbestartigen Nadeln der β -Modifikation immer dann entstehen, wenn flüssiges Anhydrid mit gewöhnlicher Luft, d. h. mit etwas Feuchtigkeit zusammenkommt.

Die älteren Angaben über den S., der 12 bis 19° nach Vogel, 15 bis 18° nach Marignac, 22 bis 24° nach Fischer, 25° nach Bussy, $29,5^\circ$ nach Buff sein soll, stehen in ziemlich auffallendem Widerspruch mit den Angaben von Rebs. Der Sied. wurde gefunden zu ungefähr 35° von Mitscherlich, 46° unter 760 mm von Schultz-Sellak (l. c.), 46 bis 47° von Buff, 52 bis 56° von Fischer. SG. bei $30^\circ = 1,9546$ nach Morveau, bei $20^\circ = 1,97$ nach Bussy, bei $25^\circ = 1,9086$ nach Buff (A. Suppl. **4**. 129).

Der Dampf ist farblos und bildet an der Luft dichte weisse Nebel.

Die D. fand Schultz-Sellak (l. c.) zu 2,74 bis 2,76 (berechnet 2,76 für SO_3), und das gleiche Resultat erhielt Perman (Proc. Roy. Soc. **48**. 45) nach Dumas' Methode bei $22,1^\circ$ und $56,7$ mm.

Der Ausdehnungskoeffizient des flüss. SO_3 soll zwischen 25° und $45^\circ = 0,0027$ für 1° sein; wäre somit mehr als 0,66 desjenigen der Gase (Schultz-Sellak l. c.).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. 2. Bd. 255) für (S.O^5) 103240 cal., für $(\text{SO}^2.\text{O})$ 32160 cal. Nach Berthelot (C. r. **90**. 1449) für $\text{SO}_2 + \text{O}$ fest = 17,1 Cal., für $\text{SO}_2 + \text{O}$ (Gas) = 11,3 Cal. (franz. Einh.).

Verdampfungswärme = 5,9 Cal. (Berthelot, C. r. **90**. 1510).

Den elektrischen Strom leitet SO_3 nicht (Magnus, P. A. **104**. 553).

Die Lösungswärme = 39170 cal. (Thomsen l. c.), = 18,65 Cal. (Berthelot, C. r. **77**. 24).

Verbindungen des SO_3 .

Mit J entstehen Verbindungen, deren Farbe mit der Menge von SO_3 von braun, blau bis grün wechselt; die grüne, die 1 Thl. J auf 10 Thle. SO_3 enthält, hat S. 37° , erstarrt bei $12,5^\circ$ und siedet unter Zersetzung bei $107,5^\circ$ (Wach, Schw. **50**. 47).

Nach Schultz-Sellak (B. **1871**. 109) existirt eine blätterige Kryst. darstellende Verbindung von der ungefähren Formel J_2SO_3 . Nach Weber (J. pr. [2] **25**. 224) entsteht aus J und SO_3 bräunlich-grünes kryst. $\text{J}_2(\text{SO}_3)_6$, das bei 80 bis 100° unter Angabe von SO_3 zu braunem syrupartigem $\text{J}_2(\text{SO}_3)_2$ wird; durch Erwärmen auf 160 bis 170° entsteht daraus festes J_2SO_3 .

Mit J_2O_5 bildet sich ein körniges gelbliches $5J_2O_5 \cdot SO_3$, das durch absol. Alk. in die beiden Bestandtheile gespalten, durch H_2O unter Ausscheidung von J zersetzt wird; alkohol. KOH gibt Jodat und Sulfat; HCl bildet JCl_3 (Kämmerer, J. pr. 83. 72). Weber (B. 1887. 87) erhielt eine Verbindung $J_2O_5 \cdot 3SO_3$, die über 60° schon zersetzt, nicht unverändert schmelzbar ist.

Mit SO_2 existirt vielleicht die Verbindung $SO_3 + 2SO_2$; entsteht durch Absorption von SO_2 durch auf 0° abgekühltes SO_3 ; enthält 67,68 bis 72,9 % SO_2 ; dünne, an der Luft leicht verdampfende Flüss. (Rose, P. A. 39. 173). Eine Mischung von SO_3 und flüss. SO_2 zu gleichen Theilen siedet bei $+5^\circ$ (Schultz-Sellak, P. A. 139. 480).

Mit SeO_2 gibt es $SeO_2 \cdot SO_3$ (Weber, B. 1886. 3185).

Mit P_2O_5 existirt $P_2O_5 \cdot SO_3$ (Weber, B. 1886. 3190 und 1887. 87); lösl. in SO_3 ; zersetzt sich schon bei 30° .

Mit As_2O_3 existiren mehrere Verbindungen. $As_2O_3 \cdot SO_3$ wurde von Kosmann, auch Reich (J. pr. 90. 176) im Flugstaubkanale einer Schwefelsäure-Fabrik kryst. gefunden. Weber (B. 1886. 3185) hat $As_2O_3 \cdot 3SO_3$ und $As_2O_3 \cdot 6SO_3$; Adie As_2O_3 mit 1, 2, 4 und 8 SO_3 beschrieben; siehe bei As_2O_3 .

So wie andere Anhydride reagirt völlig trockenes SO_3 nicht sauer, und ist auch nicht ätzend; durch Anziehen von Feuchtigkeit und dadurch bedingte Bildung von H_2SO_4 erlangt es diese Eigenschaften in sehr hohem Maasse. Seiner hohen Lösungswärme entsprechend ist die Umwandlung von Anhydrid in Hydrat von einer heftigen Reaktion, Lichtentwicklung und Explosion, begleitet. Organische Körper werden durch Entziehung von H_2O und Bildung von H_2SO_4 verkohlt. Durch Glühhitze wird SO_3 in SO_2 und O zerlegt (Berzelius); von starken Reduktionsmitteln wird es ebenso in SO_2 verwandelt.

Mit O bildet SO_3 unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes S_2O_7 , mit S Schwefelsesquioxyd, mit H_2S gibt es H_2SO_4 und S. Nach Wach (Schw. 50. 1) löst es S mit blauer, auch grüner oder brauner Farbe; die blaue Lsg. enthält S in Form von S_2O_3 (vergl. dieses; Weber, P. A. 156. 531); die braune Lsg. ist am schwefelreichsten, wird selbst in niedrigsten T. nicht fest; die grüne Lsg. ist bei gewöhnlicher T. fest (F. C. Vogel, Wach).

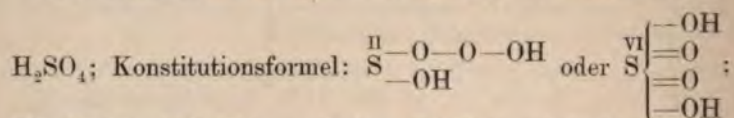
Mit H_2SO_4 verbindet sich SO_3 zu Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$; mit Sulfaten zu Pyrosulfaten (Schulze, B. 1884. 2705). Mit HCl tritt es zu $SO_3(OH)Cl$ zusammen; durch HBr und HJ erfolgt Reduktion zu SO_2 , Bildung von Br_2 und J_2 neben H_2SO_4 . Mit PCl_5 entsteht Pyrosulfurylchlorid nach: $2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$; mit PCl_3 entstehen SO_2 und $POCl_3$ (Michaelis, Z. [2] 7. 151; auch Armstrong, J. pr. [2] 1. 244). P entzündet sich im Dampfe von SO_3 , scheidet S daraus ab; PH_3 gibt SO_2 und amorphen P (Rose, A. 24. 140; Aimé, J. pr. 6. 79). Manche Metalle, auch Metallsulfide zersetzen es in hoher T. gleichfalls.

Anwendung von SO_3 ist dieselbe wie von $H_2S_2O_7$.

Schwefelsäure.

Mit diesem Namen wird allgemein die wasserärmste Verbindung, die aus SO_3 entsteht, bezeichnet; sie enthält auf 1 Mol. SO_3 1 Mol. H_2O . Wird der S sechswerthig angenommen, so ist das normale Hydrat $\text{S}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$, dem als innere Anhydride die Säuren $\text{SO}^{\text{VI}}(\text{OH})_4$ und $\text{SO}_2^{\text{VI}}(\text{OH})_2$ entsprechen. Diese Säuren werden neuerer Zeit vielfach als Mono-, Di- und Trihydrat der Schwefelsäure bezeichnet, was jedoch recht unpassend ist.

Schwefelsäuremonohydrat (Englische Schwefelsäure).



MG. 97,82; 100 Thle. enthalten 32,69 S, 65,26 O, 2,05 H.

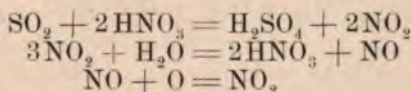
Geschichtliches. H_2SO_4 ist schon lange bekannt, sicher seit im 15. Jahrh. Basilius Valentinus sie aus entwässertem Vitriol und Kiesel darstellen lehrte; er unterschied auch verd. H_2SO_4 , die er Mercurius philosophorum nannte, von der konz. Säure, die er als Sulphur philosophorum bezeichnete. Später wurden an Stelle dieser Namen die Ausdrücke Spiritus und Oleum vitrioli gebraucht. Kunkel zeigte 1677 zuerst, dass sich diese beiden Substanzen nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Die fabrikmässige Bereitung der H_2SO_4 aus Eisenvitriol beschrieb zuerst Bernhardt 1755, und in die gleiche Zeit fällt die Darstellung der H_2SO_4 aus S und Salpeter in England. Daher erhielt die Säure auch die Bezeichnung englische Schwefelsäure. Die erste Fabrik in England soll von Dr. Ward in Richmond bei London ungefähr 1758 errichtet worden sein; Dr. Roebuck hat angeblich schon 1746 in Birmingham in Bleikammern H_2SO_4 dargestellt (vergl. Kopp, Gesch. Bd. 3. 305).

Vorkommen. In der Natur kommt sie in freiem Zustande in einigen Flüssen Südamerikas, die von Vulkanen stammen, vor; so im Rio Vinagre (0,111 SO_3) und in einer Quelle am Paramo de Ruiz (0,5181%); in Form von Salzen mit Ca (Gips und Anhydrit), Mg (Bittersalz), Fe, Zn, Cu findet sie sich ziemlich verbreitet. Einige Mollusken (Bödecker und Troschel, A. B. 1854. 486) sondern freie Säure ab. Im Speichel von Dolium galea finden sich z. B. 2,47%.

Bildungsweise und Darstellung. H_2SO_4 entsteht bei längerer Einwirkung von Luft auf Schwefelblumen (Maly. M. 1. 205; Wagenmann, P. A. 24. 601), beim Erh. von S mit H_2O im geschlossenen Rohr auf 200° und beim Einleiten von Schwefeldampf in H_2O . Durch viele Oxydationsmittel wird S zu H_2SO_4 oxydirt, ebenso entsteht sie durch Oxydation von SO_2 , H_2S , CS_2 , bei Elektrolyse von Sulfaten und von H_2O , wenn die Platinelektroden mit Schwefelstückchen verbunden

sind. In der Natur entsteht H_2SO_4 durch Oxydation von Schwefelmetallen, H_2S und SO_2 , nach Boussingault in vulkanischen Gegenden auch durch Einwirkung von HCl auf rothglühende Sulfate.

Die Darstellung der H_2SO_4 beginnt mit der Bereitung von SO_2 durch Verbrennen von S oder Schwefelkies; letzteres in besonderen Oefen (Kilns). Das Gas wird in ein System von aus Bleiplatten hergestellten Kammern geleitet, in welche Wasserdampf strömt, der das für den Prozess erforderliche Quantum H_2O liefert, wie auch die für denselben vortheilhafteste höhere T. zu erhalten hat. Die Oxydation des SO_2 zu H_2SO_4 wird durch die Zersetzungsprodukte von NaNO_3 mit H_2SO_4 eingeleitet, und die Hitze des verbrennenden S zum Vergasen dieser Produkte benutzt, oder man lässt an mehreren Stellen der Bleikammern fertige HNO_3 über sog. Kaskaden fließen, um dieselbe dadurch möglichst fein zu zertheilen. Ein Kammersystem besteht gewöhnlich aus durch weite Bleiröhren mit einander verbundenen ein oder zwei kleineren sog. Vorkammern, der grossen sog. Hauptkammer, in der sich hauptsächlich die Bildung der H_2SO_4 vollzieht, endlich einer kleineren Kammer, sowie verschiedenen anderen Kondensationsvorrichtungen (Gloverthurm u. s. w.), die den Zweck haben, die noch nicht verbrauchten N-O-Verbindungen enthaltenden Gase thunlichst zu kondensiren und neuerlich in den Prozess zurückzuleiten. Die Theorie des Prozesses hat sehr verschiedene Begründungen, auch noch in neuester Zeit, erfahren. Peligot (A. ch. [3] 12. 263) stellte den Prozess durch folgende Gleichungen dar:



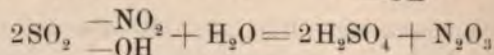
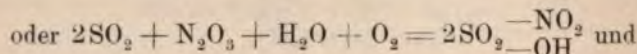
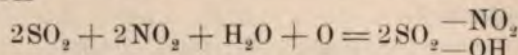
und sollte hiernach die HNO_3 bis NO desoxydirt und aus diesem durch den O der Luft wieder regenerirt werden. Theoretisch müsste somit eine begrenzte Menge von HNO_3 eine unbegrenzte Menge SO_2 zu H_2SO_4 zu oxydiren vermögen, was durchaus nicht der Fall ist. Selbst mit den vollkommensten modernen Einrichtungen zur Kondensation der aus den Bleikammern entweichenden Gase eingerichtete Fabriken arbeiten mit einem konstanten Verluste an HNO_3 , welcher der Vollkommenheit der Apparate entsprechend, zwischen ca. 1,5 bis 2,0% NaNO_3 für die Menge des verbrannten S schwankt. Zur Erklärung dieser Thatsache wurde eine Reduktion der HNO_3 bis zu N_2O Stickoxydul, selbst bis zu N herab angenommen. In normal arbeitenden Bleikammern finden die Zersetzungen: $\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}$ (Kuhlmann, Ber. über die Entwicklung der chem. Ind. A. W. Hofmann, 1. 174) und $2\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}$ (Weber, P. A. 127. 543 und Fremy, C. r. 70. 61) nicht statt. Desshalb hat auch die Theorie Peligot's vielfach Widerspruch gefunden. Lunge und Naef (Chem. Ind. 7. 5) wiesen durch Versuche im Grossen nach, dass die oxydirend wirkende Stickstoffverbindung, die als Ueberträger von O wirkt, unter normalen Verhältnissen stets nur das Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 ist, dass N_2O_4 nur unter abnormen Bedingungen in den Bleikammern sich bildet und keinen wesentlichen Antheil an dem Oxydationsprozesse nimmt, speziell dass N_2O_4 nur bei grossem Ueberschusse

von sogen. Salpetergasen entsteht, was in praxi wohl nie der Fall ist, und dass der Gehalt der Gase an freiem O von keinem Einflusse auf die Bildung von N_2O_3 ist. Bezüglich des Verlustes an HNO_3 fanden sie, dass bei guten Einrichtungen auf 100 S 1,5 bis 2,0 Salpeter ($NaNO_3$), bei unvollkommenen dagegen mehr verloren geht; wird mit einem Verluste von nur 0,5% Salpeter gearbeitet, so enthalten die aus den Kammern austretenden Gase SO_2 und NO ; eine Bildung von Stickoxydul N_2O tritt gar nicht oder nur in minimaler Menge ein. Die durch Auffangen der aus den Kammern entweichenden kondensirbaren Dämpfe gewonnene Flüss., die sogen. Nitrose, ist nur eine Lsg. von N_2O_3 in der zum Kondensiren benutzten H_2SO_4 .

In gleichem Sinne fielen die Untersuchungen R. Weber's (D. 181. 297) aus, durch die vor allem bewiesen wurde, dass HNO_3 von der Konzentration von 2 bis 3%, wie sie sich in den Bleikammern findet, SO_2 bei gewöhnlicher T. überhaupt nicht, bei der T. der Kammer nur spurenweise oxydirt, wodurch die wichtigste Grundlage der Peligot'schen Theorie direkt widergelegt ist.

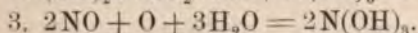
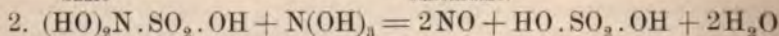
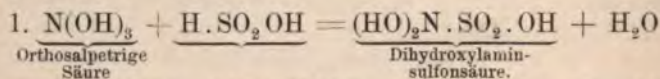
Nur HNO_3 , welche N_2O_3 enthält, wirkt, und das selbst bei grosser Verdünnung, energisch oxydirend auf SO_2 ein.

Der Theorie Peligot's steht die von Davy (1812), Gmelin und neuerer Zeit von Cl. Winkler (Z. 1869. 715) gegenüber, die den Kammerprozess durch die Bildung und den Zerfall der Nitroschwefelsäure, $SO_2-\overset{NO_2}{OH}$, zu erklären sucht; sie setzt folgende Prozesse voraus:



und steht somit bezüglich des Auftretens von N_2O_3 mit den Versuchen Weber's in Uebereinstimmung.

Eine dritte auf ganz anderen Prozessen beruhende Theorie hat Raschig (A. 241. 242) aufgestellt, die von der Bildung der sogen. Schwefelstickstoffsäuren hergeleitet ist. Raschig hat, wie bei den betreffenden Körpern gezeigt werden wird, nachgewiesen, dass SO_2 auf N_2O_3 weder in alkalischer, noch in saurer Lsg. reduzierend wirkt, sondern dass die beiden Körper immer zu Kondensationsprodukten zusammentreten. Folgende Gleichungen bringen die Theorie Raschig's zum Ausdruck:



Statt orthosalpetriger Säure kann ebensogut $NO \cdot OH$ gewöhnliche salpetrige Säure in Rechnung gezogen werden; das nach 1. entstehende Produkt wäre dann $ON \cdot SO_2 \cdot OH$ Nitrososulfonsäure, aus der durch $NO \cdot OH$ entstände: $OH \cdot SO_2 \cdot OH + NO \cdot OH = HO \cdot SO_2 \cdot OH + 2NO$.

Nach den Gleichungen 1 und 2 ergibt sich, dass der Kammerprozess dann sich am besten vollziehen muss, wenn für 1 Mol. H_2SO_4 3 Mol. H_2O in Aktion kommen; dies stimmt mit der Erfahrung vollkommen überein, indem die besten Ausbeuten an H_2SO_4 erhalten werden, wenn die in den Kammern gebildete Säure das SG. 1,55 zeigt, was 64% H_2SO_4 entspricht; eine solche Säure kommt der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit 64,47% gleich. Die Kondensationstheorie findet eine weitere Stütze darin, dass SO_2 bei Abwesenheit von H_2O nitrose Gase gar nicht reduziert, während die Reduktionstheorie verlangt, dass $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{NO} + \text{SO}_3$ geben sollte; das H_2O hat nur bei der Umsetzung eine wesentliche Rolle, die in den obigen Gleichungen ihren Ausdruck findet. Die Verluste an HNO_3 im Kammerprozesse finden gleichfalls eine befriedigende Erklärung, da sämtliche Hydroxylderivate, das Hydroxylamin selbst, NH_3 und Derivate desselben für den Prozess nicht nur werthlos, sondern geradezu schädlich sind, da sie N_2O_3 zu N_2O und selbst N umzusetzen vermögen. Dass es wirklich zur Bildung von NH_3 im Kammerprozesse komme, sucht Raschig dadurch zu beweisen, dass alle rohe Kammersäure, die nicht mit überschüssiger N_2O_3 dargestellt ist, durch Nessler'sches Reagens nachweisbares NH_3 enthält.

Dieser Theorie ist Lunge (B. 21. 67 und 3223) entgegengetreten und hat die von Davy, Gmelin, Winkler aufgestellte Nitroschwefelsäure-Theorie als die wahrscheinlichste hingestellt, indem er Raschig entgegenhält, dass keine der Schwefelstickstoffsäuren direkt in den Kammern nachweisbar ist. Dieser Einwand ist allerdings richtig; aber ebenso wenig ist, wie Raschig (A. 248. 123) mit Recht erwidert, der Nachweis von $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{—NO}_2 \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$ in einer normal arbeitenden Kammer bisher erbracht; vielmehr weist die gelegentliche Bildung dieser „Bleikammerkrystalle“ auf eine Störung im Kammergange hin. Eine Bestätigung für die Nitroschwefelsäure-Theorie findet Schertel (Soc. 12. 80) darin, dass nur im vorderen Theile der 1. und 2. Kammer die Bildung von H_2SO_4 vor sich geht; in den hinteren Theilen, in denen weniger Wasserdampf vorhanden ist, und somit $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{—NO}_2 \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$ nicht zersetzt werden kann, dagegen nicht. Sobald aber die Gase durch das enge Verbindungsrohr in die nächste Kammer gelangen, und auf diesem Wege mit den wasserreicheren Säurenebeln zusammentreffen, geht der Prozess von neuem an.

Die in den Kammern gebildete Säure hat, wie oben schon angeführt ist, ein SG. von ca. 1,53 (50° Baumé), und ist es unzweckmässig, eine stärkere Säure in den Kammern zu produziren. Diese Kammer- oder Rohsäure wird zunächst in flachen Bleipfannen abgedampft bis zum SG. = 1,7 (60° B.); hierbei geht nur H_2O , keine H_2SO_4 fort. Ueber diese Konzentration kann man in Bleigefässen nicht hinausgehen, weil letztere von stärkerer Säure zu sehr angegriffen würden. Die weitere Konzentration bis zum SG. 1,842 (66° B.) geschieht gewöhnlich in grossen retortenähnlichen Apparaten von Pt, in denen eine verd. Säure etwa vom SG. 1,08 (11 bis 12° B.) überdest., indess die spez. schwerere konz. H_2SO_4 zu Boden sinkt und von da aus durch einen Platinheber in

einen Kühler abgezogen wird, der sie in die zur Aufnahme bestimmten Gefässe (Flaschen, Glasballons, auch Steinzeugkrüge) abführt. Im Vakuum lässt sich H_2SO_4 bei 200 bis 205° in Bleigefässen konz., da unter solchen Umständen Pb nicht angegriffen wird (De Hemptine, D. 205. 419).

Reinigung. Die konz. Säure des Handels stellt eine dicke, in reinem Zustande farblose, meist durch organische Substanzen, Staub und ähnliches etwas gefärbte ölige Flüss. dar, die stark ätzend, durch Entziehung von H_2O auf organische Substanzen zerstörend, verkohlend wirkt, und die Eigenschaften der Säuren in höchst ausgesprochener Weise besitzt. Jede H_2SO_4 des Handels, mit Ausnahme der durch Dest. aus Glasretorten speziell gereinigten, sogen. chemisch reinen Säure, enthält PbSO_4 gelöst, das sich beim Verdünnen mit H_2O ausscheidet, da PbSO_4 wohl in konz. Säure unter Bildung eines sauren Salzes lösl. ist, dieses aber durch Verdünnen mit H_2O zersetzt und dadurch zur Ausscheidung gebracht wird. Von anderen mehr oder weniger häufigen Verunreinigungen seien die Säuren HNO_2 und HNO_3 genannt (Link, Ph. Z. 35. 653). Wird H_2SO_4 aus durch Verbrennen von Kiesen dargestellter SO_2 bereitet, so können je nach der Art der Kiese an Verunreinigung vorkommen: Se als SeO_2 (Personne, C. r. 74. 1200; Laury, ib. 74. 1286; Scheurer-Kestner, ib. 1286); As als As_2O_3 , auch As_2O_5 (Bussy und Buignet, Journ. de Pharm. 1863. 177); CuO , Fe_2O_3 , CaO , MgO u. s. w.

Durch Dest. lassen sich sämtliche Verunreinigungen entfernen mit Ausnahme der HNO_2 und HNO_3 , sowie des As. Zur Beseitigung der N-O-Verbindung wird mit 0,1 bis 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erh., wobei nach $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ Zersetzung eintritt (Pelouze, A. ch. 77. 52). Auch durch Einleiten von SO_2 in die mit 0,33 Vol. H_2O verd. H_2SO_4 , oder durch Erwärmen mit wässriger Lsg. von SO_2 (Kemp, Zeitschr. f. Pharm. 1850. 9. 39) gelingt dieselbe. Sonstige Vorschläge, wie Erh. mit Zucker, Papier (Wackenroder, A. 18. 152), mit Oxalsäure (Maxwell Lyte, Ch. N. 9. 98) u. s. w. haben keine Bedeutung für die Praxis erlangt.

Während eine Verunreinigung mit den genannten Metallen keine bedenklichen Folgen haben kann, ist ein Gehalt von As_2O_3 in H_2SO_4 von der grössten Wichtigkeit, da H_2SO_4 zur Darstellung der meisten anorganischen Säuren Verwendung findet und diese dann selbst, sowie aus ihnen dargestellte andere Körper, wie Salze u. s. w., arsenhaltig werden können. Für die Gewinnung arsenfreier H_2SO_4 aus arsenhaltiger ist eine Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden.

Thorn (D. 219. 495) empfiehlt, um As als As_2S_3 zu fällen, zu auf 70 bis 80° erw. Kammersäure festes oder gelöstes Natriumthiosulfat zuzufügen; die vom As_2S_3 abgegossene H_2SO_4 enthält 0,3 bis 0,4% NaHSO_4 , was zumeist gleichgültig ist, und 0,004% As, wenn in der Kammersäure 0,098% As vorhanden waren. Wagner (D. Ind. Ztg. 1875. 423) empfiehlt das schon von Dupasquier Journ. de Pharm. [3] 9. 415 vorgeschlagene BaS oder BaS_2O_3 , H_2O . Nach Selmi (Atti dell' ac. dei Lincei; auch B. 13. 206) erhält man durch Dest. von mit dem halben Vol. H_2O verd. konz. H_2SO_4 mit PbCl_2 alles As in den ersten Antheilen des Dest.; alles später über-

gehende ist arsenfrei. Diese Methode fällt mit der von Buchner (A. 94. 241 und 130. 249) angegebenen zusammen, H_2SO_4 unter Zusatz von HCl oder von NaCl zu erh. Dabei kann natürlich nur As_2O_3 als AsCl_3 entfernt werden; etwa vorhandenes As_2O_5 würde nicht abdest. werden, sondern müsste zuvor zu As_2O_3 reduziert werden — als Reduktionsmittel werden von Buchner einige Stückchen Kohle, auch organische Substanzen wie Zucker, Holz, Papier, die mit warmer H_2SO_4 SO_2 entwickeln, empfohlen.

Zur Reinigung der konz. H_2SO_4 hat Tjaden Moddermann (Fr. 21. 218) vorgeschlagen, dieselbe durch Zusatz von etwas H_2O und Abkühlen zum Krystallisiren zu bringen, und die Krystalle zu zentrifugiren. Einen analogen Vorschlag hat Hayes (D. 110. 104) gemacht.

Eigenschaften. Das reine Monohydrat H_2SO_4 ist eine farblose, ölige Flüss. vom SG. = 1,857 bei 0° (Kolb, D. 209. 268). SG. = 1,854 bei 0° ; SG. = 1,842 bei 12° ; SG. = 1,834 bei 24° (Marignac, A. ch. [3] 39. 184). Die von Kolb benutzte Säure war zuerst durch Dest. von FeSO_4 und PbSO_4 , nach dem Verdünnen mit H_2O durch Einleiten von SO_2 von HNO_3 , durch H_2S von As_2O_3 befreit, hierauf durch wiederholte Dest. konz. worden und durch Zusatz von SO_3 und Entfernen des Ueberschusses bei 200° auf 99,95% H_2SO_4 gebracht worden. Hievon abweichend fand Schertel (J. pr. 26. 246) das SG. des reinen Monohydrats = 1,8540, indess die durch Abdampfen oder Dest. gewonnene Säure höchster Konz. 98,66% H_2SO_4 enthält und SG. = 1,8575 zeigt. Kohlrausch (P. A. Ergz.-Bd. 8. 675) findet für 98% H_2SO_4 SG. = 1,8386, für 99% H_2SO_4 SG. = 1,8376, für 100% H_2SO_4 SG. = 1,8372. Lunge und Naef (Chem. Ind. 1883. 37) fanden 1,8384, Mendelejeff (B. 1884. 2536, 302) 1,8371.

Ist die Säure arsenhaltig, so übt dies nach Kissling (Chem. Ind. 9. 127) einen merklichen Einfluss auf das SG. aus, indem gefunden wurde:

bei 93,93% H_2SO_4 und 0,231% As_2O_3	SG. = 1,8414
93,96 - - 0,037 - -	= 1,8386
93,95 - - 0 - -	= 1,8369.

Ausdehnung der H_2SO_4 nach Marignac. Es bedeutet n Wassermoleküle auf 1 Mol. Monohydrat, δ Ausdehnungskoeffizient, t Temperatur.

n	SG.	SG. bei 20°
0	$1,85289 - 0,0010654 t + 0,00000132 t^2$	1,83211
5	$1,42987 - 0,0008201 t + 0,000000739 t^2$	1,41317
10	$1,27575 - 0,0007479 t + 0,000000491 t^2$	1,26099
15	$1,20381 - 0,0006771 t + 0,000000162 t^2$	1,19033
25	$1,13370 - 0,0005254 t + 0,000000691 t^2$	1,12292
50	$1,07163 - 0,0003034 t + 0,000002636 t^2$	1,06451
100	$1,03721 - 0,0001521 t + 0,000004191 t^2$	1,03251
200	$1,01919 - 0,0000640 t + 0,000004983 t^2$	1,01592
400	$1,01001 - 0,0000380 t + 0,000004912 t^2$	1,00728

n	δ	δ bei 20°
0	0,0005758 — 0,000000864 t	0,0005585
5	0,0005726 — 0,000000330 t	0,0005660
10	0,0005858 — 0,000000067 t	0,0005845
15	0,0005618 + 0,000000397 t	0,0005697
25	0,0004625 + 0,000001752 t	0,0004975
50	0,0002835 + 0,000005160 t	0,0003867
100	0,0001450 + 0,000008286 t	0,0003107
200	0,0000629 + 0,000009866 t	0,0002602
400	0,0000333 + 0,000010030 t	0,0002390

In niederer T. erstarrt H_2SO_4 nach Marignac (A. ch. [3] 39. 184) zu grossen prismatischen Krystallen. Pfaundler und Schnegg (A. W. 1875. 40) haben nachgewiesen, dass der H_2O -Gehalt auf den Erstarrungspunkt von grossem Einflusse ist; eine verd. Säure scheidet nur Eis ab und bis zu dem Gehalte von 35% H_2SO_4 sinkt der Erstarrungspunkt konstant; bei einem Gehalte von 35 bis 70% findet selbst im CO_2 -Aether-Brei Erstarren überhaupt nicht statt; bei mehr als 70% Gehalt erstarrt die Säure wieder, die Krystalle bestehen aber aus $\text{SO}(\text{OH})_4$; bei 84,48% liegt der Erstarrungspunkt am höchsten, nämlich bei +8,81°; aus einer Säure mit 93,4% kryst. nur H_2SO_4 ; beim reinen Monohydrat liegt der Erstarrungspunkt bei +6,79°.

Ueber die Gefrierpunkte von Säuren von verschiedenem SG. hat Lunge (B. 14. 2649) folgende Tabelle gegeben:

SG. bei 15°	° B.	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüss. bei — 20°	—
1,727	60,75	— 7,5°	— 7,5°
1,732	61	— 8,5	— 8,5
1,749	61,80	— 0,2	+ 4,5
1,767	62,65	+ 1,6	+ 6,5
1,790	63,75	+ 4,5	+ 8,0
1,807	64,45	— 9,0	— 6,0
1,822	65,15	flüss. bei — 20°	—

Mit diesen Zahlen steht die Angabe Marignac's (l. c.), dass der S. der Krystalle des Monohydrats bei +10,5° liegt, nicht in Uebereinstimmung. H_2SO_4 raucht kaum an der Luft, sehr deutlich bei 30 bis 40° in Folge beginnender Dissociation in SO_3 und H_2O .

Sied. der H_2SO_4 326° Dalton, 315 bis 317° Pfaundler und Pölt (Z. 13. 66), 310° Jacquelin.

Nach Marignac beginnt das Sieden bei ca. 290°, der Sied. steigt rasch auf 338°, wobei bis 3% SO_3 abgegeben werden, und der Rückstand ist dann ein Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{12}\text{H}_2\text{O}$. Nach Ditmar (Z. N. F. 6. 1) gibt H_2SO_4 unter vermindertem Drucke etwas H_2O , unter Normaldruck etwas SO_3 ab.

Durch Erh. über den Sied. zerfällt H_2SO_4 in SO_3 und H_2O ; in Glühhitze gibt sie SO_2 , O und H_2O . Die Dampftension bei gewöhn-

licher T. ist kleiner als 0,01 mm Hg (Perkins, Sill. 40. 301). Die D. wurde von Deville und Troost (C. r. 56. 891) gef. zu 1,74 bei 440°; H_2SO_4 verlangt 3,39; somit findet Dissociation in SO_3 und H_2O statt; siehe auch Wanklyn und Robinson (Lond. Roy. Soc. 12. 507).

Die Bildungswärme der H_2SO_4 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 255)

für $(\text{SO}^3, \text{H}_2\text{O})$	21320 cal.	} das Produkt ist H_2SO_4 im flüss. Zustande.
$(\text{S}, \text{O}^3, \text{H}_2\text{O})$	124560 "	
$(\text{S}, \text{O}^4, \text{H}^2)$	192920 "	
$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{H}^2\text{O})$	53480 "	
$(\text{SO}^2, \text{O}^2, \text{H}^2)$	121840 "	

Nach Berthelot für $\text{S}, \text{O}_4, \text{H}_2$ 96,5 Cal., für $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 10,96 Cal.

Die Lösungswärme (Thomsen, l. c.) ist (SO^3, aq) 39170 cal., $(\text{SO}^4\text{H}^2, \text{aq})$ 17850 cal.

Die Zahlen der Bildungswärmen für verd. Lsgn. der Säure sind

$(\text{S}, \text{O}^3, \text{aq})$	142410 cal.	} das Produkt ist eine wässrige Lsg. von H_2SO_4 .
$(\text{S}, \text{O}^4, \text{H}^2, \text{aq})$	210770 "	
$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{aq})$	71330 "	
$(\text{SO}^2, \text{aq}, \text{O})$	63630 "	

Die Schmelzwärme des festen Hydrates H_2SO_4 ist nach Berthelot (C. r. 78. 716) 0,43 Cal. Die Mischungswärmen für $\text{SO}_3, a\text{H}_2\text{O} + b\text{H}_2\text{O}$ sind nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 3. 54):

a	b	Wärme- entwicklung	a	b	Wärme- entwicklung
1	99	16858 cal.	6	94	3750 cal.
2	98	10479 "	10	90	1906 "
3	97	7440 "	20	80	602 "
4	96	5721 "	50	50	174 "

für $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ (Thomsen, ib.).

n		n	
1	6372 cal.	49	16684 cal.
2	9418 "	99	16858 "
3	11137 "	199	17065 "
5	13108 "	399	17313 "
9	14952 "	799	17641 "
19	16256 "	1599	17857 "

Die Mischungswärmen für verschiedene Hydrate mit einem Ueberschusse von H_2O hat Pfaundler (B. 3. 798) bestimmt zu:

H_2SO_4	mit Ueberschuss von H_2O	17754 cal. pro MG.
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$	"	10921 "
$\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	"	7617 "
$\text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	"	6106 "
$\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	"	4844 "
$\text{H}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	"	3955 "
$\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	"	3221 "

Die Wärmekapazität und Molekularwärme der H_2SO_4 hat Pfaundler (l. c.) für verschiedene T. bestimmt zu:

T. von 22° bis 80°	Wärmekapazität	Mol.-Wärme
80°	0,355	34,790
90	0,356	34,888
100	0,358	35,084
110	0,359	35,182
120	0,360	35,280
130	0,362	35,476
140	0,364	35,672
150	0,365	35,770
160	0,367	35,966
170	0,370	36,260

Die Wärmekapazität und Mol.-Wärme für $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ wurde von Marignac (N. Arch. ph. nat. 39. 217) bestimmt zu:

n	Wärmekapazität für 16 bis 20°	Mol.-Wärme
0	0,3315	32,5
5	0,5764	108,4
10	0,7212	200,5
15	0,7919	291,4
25	0,8537	468,0
50	0,9155	914,0
100	0,9545	1812,0
200	0,9747	3604,0
400	0,9878	7209,0

Spez. Wärme nach Bode (Z. f. ang. Ch. 1889. 244):

°B. bei 15°	SG.	Spez. Wärme	°B. bei 15°	SG.	Spez. Wärme
66	1,842	0,3315	35	1,320	0,67
63	1,774	0,38	30	1,263	0,73
60	1,770	0,41	25	1,210	0,78
55	1,615	0,45	20	1,162	0,82
50	1,530	0,49	15	1,116	0,87
45	1,453	0,55	10	1,075	0,90
40	1,383	0,60	5	1,037	0,95

Durch Mischen von H_2SO_4 mit Schnee oder Eis fand Regnault eine T.-Erniedrigung bis -20° ; Pierre und Puchot (C. r. 78. 940) fanden für 3 Thle. kryst. Hydrat und 8 Thle. Schnee $-26,25^\circ$, während wasserhaltige Säure, das sogen. Dihydrat, nur $-19,5^\circ$ geben. 4 Thle. H_2SO_4 und 1 Thl. Eis geben Erhöhung der T. bis 100° (Regnault).

Das Leitungsvermögen des H_2SO_4 für den elektrischen Strom variiert mit der Konzentration. Bouty (C. r. 108. 393) fand ein Maximum für $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ein sehr deutliches Minimum für $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ein zweites Maximum für $\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$; T.-Diff. von 0° bis 18° sind ohne Einfluss. Vergl. S. 643.

Das Refraktionsäquivalent 22,45 (Gladstone, Phil. Mag. [4] 36. 311). Der Brechungsindex und das Spectrum wachsen nach Van der

Willigen (Arch. néerland. 3. 122) mit dem Gehalte an H_2SO_4 ; das Maximum des Brechungsindex entspricht nahezu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; das des Spectrums einer Säure von 81,41% Hydrat.

Die Hygroskopizität der H_2SO_4 beträgt nach Unger (Ph. C. 30. 607) 20 bis 30% H_2O .

Von den Tabellen über den Gehalt an H_2SO_4 und SO_3 in wasserhaltigen Säuren seien ausser der älteren von Bineau (A. ch. [3] 26. 124) noch die von Kolb (D. 209. 268) (welche für ganz niedrige und für Konzentrationen mit mehr als 90% H_2SO_4 unzuverlässig ist) und die von Lunge und Isler (Z. Aug. 90. 129) hier wiedergegeben.

Tabelle von Bineau.

Grade nach Baumé	SG	bei 0° % H_2SO_4	% SO_3	bei 15° % H_2SO_4	% SO_3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	44,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,5
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95,5	77,5		
66,6	1,857	100,0	81,6		

Das bei t gefundene SG. $\times \frac{144,38}{144,38 - t}$ ist gleich dem SG. bei 0° .

Tabelle von Kolb. T. 15°.

° Baumé	SG.	% H ₂ SO ₄	% SO ₃	° Baumé	SG.	% H ₂ SO ₄	% SO ₃
0	1,000	0,9	0,7	34	1,308	40,2	32,8
1	1,007	1,9	1,5	35	1,320	41,6	33,9
2	1,014	2,8	2,3	36	1,332	43,0	35,1
3	1,022	3,8	3,1	37	1,345	44,4	36,2
4	1,029	4,8	3,9	38	1,357	45,5	37,2
5	1,037	5,8	4,7	39	1,370	46,9	38,3
6	1,045	6,8	5,6	40	1,383	48,3	39,5
7	1,052	7,8	6,4	41	1,397	49,8	40,7
8	1,060	8,8	7,2	42	1,410	51,2	41,8
9	1,067	9,8	8,0	43	1,424	52,8	42,9
10	1,075	10,8	8,8	44	1,438	54,0	44,1
11	1,083	11,9	9,7	45	1,453	55,4	45,2
12	1,091	13,0	10,6	46	1,468	56,9	46,4
13	1,100	14,1	11,5	47	1,483	58,3	47,6
14	1,108	15,2	12,4	48	1,498	59,6	48,7
15	1,116	16,2	13,2	49	1,514	61,0	49,8
16	1,125	17,3	14,1	50	1,530	62,5	51,0
17	1,134	18,5	15,1	51	1,540	64,0	52,2
18	1,142	19,6	16,0	52	1,563	65,5	53,5
19	1,152	20,8	17,0	53	1,580	67,0	54,9
20	1,162	22,2	18,0	54	1,597	68,6	56,0
21	1,171	23,3	19,0	55	1,615	70,0	57,1
22	1,180	24,5	20,0	56	1,634	71,6	58,4
23	1,190	25,8	21,1	57	1,652	73,2	59,7
24	1,200	27,1	22,1	58	1,671	74,7	61,0
25	1,210	28,4	23,2	59	1,691	76,4	62,4
26	1,220	29,6	24,2	60	1,711	78,1	63,8
27	1,231	31,0	25,3	61	1,732	79,9	65,2
28	1,241	32,2	26,3	62	1,753	81,7	66,7
29	1,252	33,4	27,3	63	1,774	84,1	68,7
30	1,263	34,7	28,3	64	1,796	86,5	70,6
31	1,274	36,0	29,4	65	1,819	89,7	73,2
32	1,285	37,4	30,5	66	1,842	100,0	81,6
33	1,297	38,8	31,7				

Tabelle von Lunge und Isler.
Die SG. sind bezogen auf H₂O von 4° und luftleeren Raum.

SG.	° Baumé	% SO ₃	% H ₂ SO ₄	SG.	° Baumé	% SO ₃	% H ₂ SO ₄
1,000	0	0,07	0,09	1,275	31,1	29,62	36,29
1,005	0,7	0,68	0,83	1,280	31,5	30,10	36,87
1,010	1,4	1,28	1,57	1,285	32,0	30,57	37,45
1,015	2,1	1,88	2,30	1,290	32,4	31,04	38,03
1,020	2,7	2,47	3,03	1,295	32,8	31,52	38,61
1,025	3,4	3,07	3,76	1,300	33,3	31,99	39,19
1,030	4,1	3,67	4,49	1,305	33,7	32,46	39,77
1,035	4,7	4,27	5,23	1,310	34,2	32,94	40,35
1,040	5,4	4,87	5,96	1,315	34,6	33,41	40,93
1,045	6,0	5,45	6,67	1,320	35,0	33,88	41,50
1,050	6,7	6,02	7,37	1,325	35,4	34,35	42,08
1,055	7,4	6,59	8,07	1,330	35,8	34,80	42,66
1,060	8,0	7,16	8,77	1,335	36,6	35,27	43,20
1,065	8,7	7,73	9,47	1,340	36,2	35,71	43,74
1,070	9,4	8,32	10,19	1,345	37,0	36,14	44,28
1,075	10,0	8,90	10,90	1,350	37,4	36,58	44,82
1,080	10,6	9,47	11,60	1,355	37,8	37,02	45,35
1,085	11,2	10,04	12,30	1,360	38,2	37,45	45,88
1,090	11,9	10,60	12,99	1,365	38,6	37,89	46,41
1,095	12,4	11,16	13,67	1,370	39,0	38,32	46,94
1,100	13,0	11,71	14,35	1,375	39,4	38,75	47,47
1,105	13,6	12,27	15,03	1,380	39,8	39,18	48,00
1,110	14,2	12,82	15,71	1,385	40,1	39,62	48,53
1,115	14,9	13,36	16,36	1,390	40,5	40,05	49,06
1,120	15,4	13,89	17,01	1,395	40,8	40,48	49,59
1,125	16,0	14,42	17,66	1,400	41,2	40,91	50,11
1,130	16,5	14,95	18,31	1,405	41,6	41,33	50,63
1,135	17,1	15,48	18,96	1,410	42,0	41,76	51,15
1,140	17,7	16,01	19,61	1,415	42,3	42,17	51,66
1,145	18,3	16,54	20,26	1,420	42,7	42,57	52,15
1,150	18,8	17,07	20,91	1,425	43,1	42,96	52,63
1,155	19,3	17,59	21,55	1,430	43,4	43,36	53,11
1,160	19,8	18,11	22,19	1,435	43,8	43,75	53,59
1,165	20,3	18,64	22,83	1,440	44,1	44,14	54,07
1,170	20,9	19,16	23,47	1,445	44,4	44,53	54,55
1,175	21,4	19,69	24,12	1,450	44,8	44,92	55,03
1,180	22,0	20,21	24,76	1,455	45,1	45,31	55,50
1,185	22,5	20,73	25,40	1,460	45,4	45,69	55,97
1,190	23,0	21,26	26,04	1,465	45,8	46,07	56,43
1,195	23,5	21,78	26,68	1,470	46,1	46,45	56,90
1,200	24,0	22,30	27,32	1,475	46,4	46,83	57,37
1,205	24,5	22,82	27,95	1,480	46,8	47,21	57,83
1,210	25,0	23,33	28,58	1,485	47,1	47,57	58,28
1,215	25,5	23,84	29,21	1,490	47,4	47,95	58,74
1,220	26,0	24,36	29,84	1,495	47,8	48,34	59,22
1,225	26,4	24,88	30,48	1,500	48,1	48,73	59,70
1,230	26,9	25,39	31,11	1,505	48,4	49,12	60,18
1,235	27,4	25,88	31,70	1,510	48,7	49,51	60,65
1,240	27,9	26,35	32,28	1,515	49,0	49,89	61,12
1,245	28,4	26,83	32,86	1,520	49,4	50,28	61,59
1,250	28,8	27,29	33,43	1,525	49,7	50,66	62,06
1,255	29,3	27,76	34,00	1,530	50,0	51,04	62,53
1,260	29,7	28,22	34,57	1,535	50,3	51,43	63,00
1,265	30,2	28,69	35,14	1,540	50,6	51,78	63,43
1,270	30,6	29,15	35,71	1,545	50,9	52,12	63,85

SG.	° Baumé	% SO ₃	% H ₂ SO ₄	SG.	° Baumé	% SO ₃	% H ₂ SO ₄
1,550	51,2	52,46	64,26	1,760	62,3	67,30	82,44
1,555	51,5	52,79	64,67	1,765	62,5	67,65	82,88
1,560	51,8	53,12	65,08	1,770	62,8	68,02	83,32
1,565	52,1	53,46	65,49	1,775	63,0	68,49	83,90
1,570	52,4	53,80	65,90	1,780	63,2	68,98	84,50
1,575	52,7	54,13	66,30	1,785	63,5	69,47	85,10
1,580	53,0	54,46	66,71	1,790	63,7	69,96	85,70
1,585	53,3	54,80	67,13	1,795	64,0	70,45	86,30
1,590	53,6	55,18	67,59	1,800	64,2	70,94	86,90
1,595	53,9	55,55	68,05	1,805	64,4	71,50	87,60
1,600	54,1	55,93	68,51	1,810	64,6	72,08	88,30
1,605	54,4	56,30	68,97	1,815	64,8	72,69	89,05
1,610	54,7	56,68	69,43	1,820	65,0	73,51	90,05
1,615	55,0	57,05	69,89	1,821	—	73,63	90,20
1,620	55,2	57,40	70,32	1,822	65,1	73,80	90,40
1,625	55,5	57,75	70,74	1,823	—	73,96	90,60
1,630	55,8	58,09	71,16	1,824	65,2	74,12	90,80
1,635	56,0	58,43	71,57	1,825	—	74,29	91,00
1,640	56,3	58,77	71,99	1,826	65,3	74,49	91,25
1,645	56,6	59,10	72,40	1,827	—	74,69	91,50
1,650	56,9	59,45	72,82	1,828	65,4	74,86	91,70
1,655	57,1	59,78	73,23	1,829	—	75,03	91,90
1,660	57,4	60,11	73,64	1,830	—	75,19	92,10
1,665	57,7	60,46	74,07	1,831	65,5	75,35	92,30
1,670	57,9	60,82	74,51	1,832	—	75,53	92,52
1,675	58,2	61,20	74,97	1,833	65,6	75,72	92,75
1,680	58,4	61,57	75,42	1,834	—	75,96	93,05
1,685	58,7	61,93	75,86	1,835	65,7	76,27	93,43
1,690	58,9	62,29	76,30	1,836	—	76,57	93,80
1,695	59,2	62,64	76,73	1,837	—	76,90	94,20
1,700	59,5	63,00	77,17	1,838	65,8	77,23	94,60
1,705	59,7	63,35	77,60	1,839	—	77,55	95,00
1,710	60,0	63,70	78,04	1,840	65,9	78,04	95,60
1,715	60,2	64,07	78,48	1,8405	—	78,33	95,95
1,720	60,4	64,43	78,92	1,8415	—	79,19	97,00
1,725	60,6	64,78	79,36	1,8410	—	79,76	97,70
1,730	60,9	65,14	79,80	1,8415	—	80,16	98,20
1,735	61,1	65,50	80,24	1,8400	—	80,57	98,70
1,740	61,4	65,86	80,68	1,8400	—	80,98	99,20
1,745	61,6	66,22	81,12	1,8395	—	81,18	99,45
1,750	61,8	66,58	81,56	1,8390	—	81,39	99,70
1,755	62,1	66,94	82,00	1,8385	—	81,59	99,95

Volumengewicht höchst konz. H₂SO₄ bei 15°. Nach Lunge und Naef.

% H ₂ SO ₄	Vol.-Gew.	° B.	% H ₂ SO ₄	Vol.-Gew.	° B.
90	1,8185	65,1	* 95,97	1,8406	66
* 90,20	1,8195	65,4	96	1,8406	
91	1,8241		97	1,8410	
* 91,48	1,8271	65,6	* 97,70	1,8413	
92	1,8294		98	1,8412	
* 92,83	1,8334	65,8	* 98,39	1,8406	66
93	1,8339		* 98,66	1,8409	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
* 94,84	1,8387		* 99,47	1,8395	
95	1,8390	66,0	* 100,00	1,8384	

Die mit * bezeichneten Werthe sind direkt beobachtet, die andern interpolirt. Die Beobachtungen wurden mit chemisch reiner Säure ausgeführt, bei H_2SO_4 des Handels sind die SG. der höchsten Konzentrationen höher.

Mendelejeff (O. 1887. 1. 273) hat eine mathematisch-physikalische Untersuchung über die SG. der Schwefelsäurelsgn. geliefert.

In neuester Zeit hat Richmond (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 479) eine sehr umfangreiche Tabelle berechnet, die auf 15° bezogen für das SG. 1,8384 (100%) bis 1,8432 (97,5%) und 1,8203 (89,97%) gilt, und um je eine Einheit der 4. Dezimale fortschreitet.

Eine Tabelle über die Sied. von H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen hat Lunge (B. 11. 370) auf Grund älterer Angaben von Dalton berechnet; er findet für

% H_2SO_4	Sied.	% H_2SO_4	Sied.
5	101,0°	70	170,0°
10	102,0	72	174,5
15	103,5	74	180,5
20	105,0	76	189,0
25	106,5	78	199,0
30	108,0	80	207,0
35	110,0	82	218,5
40	114,0	84	227,0
45	118,5	86	238,5
50	124,0	88	251,5
53	128,5	90	262,5
56	133,0	91	268,0
60	141,5	92	274,5
62,5	147,0	93	281,5
65	153,5	94	288,5
67,5	161,0	95	295,0

Leitungsfähigkeit verd. H_2SO_4 für den elektrischen Strom nach Kohlrausch und Nippoldt (P. A. 138. 280. 370; vergl. Kohlrausch das. 159. 233. [2]; 17. 69) und nach Grotzian (P. A. 151. 378; vergl. Paalzow das. 134. 618):

SG. bei $18,5^\circ$	% H_2SO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 1	Zunahme der Leitungsfähig- keit für 1° in Prozenten der L. bei 22°
1,0504	8,3	34330	0,000028960	0,653
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1434	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3597	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

Vergl. auch Arrhenius (J. 1885. 265) und Kohlrausch (P. A. [2] 26. 161).

Ueber Wärmeleitungsvermögen s. Beetz, P. A. [2] 7. 435 und Weber (A. B. 1885. 809; J. 1885. 121).

H_2SO_4 ist eine sehr starke Säure, verdrängt infolge ihres hohen Sied. die flüchtigen anorganischen Säuren leicht; in hoher T. wird sie von den nicht flüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure verdrängt. Ihre Avidität ist nach Thomsen (Therm. Unters. Bd. 1. 166) für $\text{NaOH} = 0,49$, für $\text{MgO} = 0,70$, für $\text{CuO} = 0,80$, wenn $\text{HCl} = 1$ ist. Mit Metallen, wie Zn, Fe, entwickelt verd. H_2SO_4 H, konz. H_2SO_4 dagegen mit denselben, wie auch andern Metallen, Cu, Hg, Ag SO_2 , wobei man annehmen kann, dass intermediär auch H entsteht, aber im Momente des Freiwerdens reduzierend auf H_2SO_4 wirkt nach: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Dass diese Annahme in hohem Grade wahrscheinlich ist, beweist der Umstand, dass mitunter die Reduktion noch weiter geht und H_2S gebildet wird nach: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$.

Für Zn in der Form von Zinkamalgam hat Walz (Am. Chem. N. S. 1. 242) dies besonders nachgewiesen; zuerst entsteht bei Anwendung einer Säure von SG. 1,840 H, bald aber reichlich H_2S neben SO_2 , infolge dessen kommt es in der Flüss. zur Ausscheidung von S, nebenher entsteht auch festes wasserfreies ZnSO_4 . Wenn diese Reaktion eine gewisse Zeit angedauert hat, entsteht nur SO_2 . Durch elementaren H findet Reduktion von H_2SO_4 zu SO_2 bei 160° statt, und nimmt mit steigender T. auch die Energie der Reaktion zu (Warner, Ch. N. 28. 13).

Die Elektrolyse verd. H_2SO_4 mit einem Gehalte von 1,075 bis 1,100% gibt am + Pole erhebliche Mengen von O_3 (16 bis 17% des entwickelten O) und dabei findet sich in der Flüss. eine oxydierend wirkende Substanz, wahrscheinlich Berthelot's Ueberschwefelsäure S_2O_7 (Mac Leod, Ch. N. 53. 306). Bourgoin (C. r. 70. 191 und Bl. [2] 12. 433) folgert aus seinen Versuchen über Elektrolyse verd. H_2SO_4 , dass in wässriger Lsg. stets das Hexahydrat $\text{S}(\text{OH})_6$ vorhanden ist. Bei der Elektrolyse konz. H_2SO_4 entsteht nach Geuther (A. 109. 129) am + Pole O, am - Pole S und H.

Beim Vergasen zerfällt H_2SO_4 in SO_3 und H_2O ; durch Diffusion lassen sich aus dem Gemenge beträchtliche Mengen von Anhydrid isoliren (Wanklyn und Robinson, Lond. Roy. Soc. 12. 507); in Weissglühhitze tritt Zerfall in SO_2 , O, H_2O ein (Gay-Lussac, Deville und Debray, C. r. 51. 822); nach Redwood (Pharm. J. Trans. [2] 5. 601) soll schon bei der Dest. aus einer Platinretorte SO_2 auftreten.

Dampfförmige H_2SO_4 wird durch H in Glühhitze je nach der Menge desselben zu SO_2 , S oder H_2S reduzirt (Fourcroy, Thénard). Durch Kohle erfolgt Bildung von SO_2 schon zwischen 100 und 150° nach: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$; in Glühhitze entstehen S, H, CO und CO_2 , S gibt beim Erhitzen H_2O und SO_2 nach: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2$ (Vogel).

Gewöhnlicher P entzündet sich im Dampfe von H_2SO_4 und scheidet S ab; amorpher P wirkt erst beim Erhitzen ein unter Bildung von SO_2 und H_3PO_4 (Pelouze); im geschlossenen Rohre bei 200° gibt

auch gewöhnlicher P SO_2 neben H_4PO_3 (Oppenheim, Bl. [2] 1. 163). Durch H_3P erfolgt bei gewöhnlicher T. Bildung von SO_2 , S und H_3PO_4 (Rose, P. A. 24. 139). PCl_5 bildet POCl_3 und SO_3 (Gerhardt und Chiozza, C. r. 36. 1050).

Die physiologischen Wirkungen der konz. H_2SO_4 lassen ausser den ausserordentlich heftigen Aetzwirkungen auf die Schleimhäute des Mundes, Rachens und der Cardia auch eine spezifisch giftige Wirkung auf das Blut erkennen (Starkow, Virch. Arch. 52. 464).

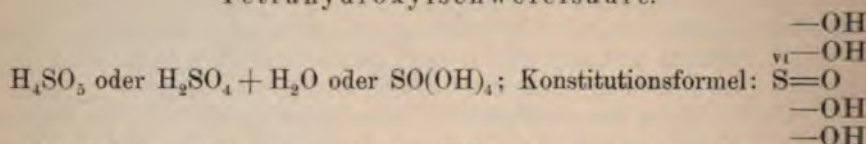
Die H_2SO_4 ist eine zweibasische Säure, enthält somit 2 OH-Gruppen; der hiernach verbleibende Rest SO_2 kann von S oder S abgeleitet werden. Da bei der Einwirkung auf organische Substanzen stets die Gruppe SO_3H für H eintritt, so wird der H_2SO_4 wohl allgemein die Konstitution $\text{HO} \cdot \overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} \cdot \text{OH}$ zugeschrieben, nach der ein HO direkt am S sitzt. Eine theoretisch mögliche symmetrisch gebildete Säure $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} \begin{smallmatrix} \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$ oder $\overset{\text{II}}{\text{S}} \begin{smallmatrix} \text{—O—OH} \\ \text{—O—OH} \end{smallmatrix}$ ist noch nicht bekannt. Von Salzen (Sulfaten) sind zwei Reihen: R_2SO_4 neutrale Salze und RHSO_4 saure Salze bekannt; doch sind auch sogen. übersaure Salze, Molekularverbindungen von sauren Salzen mit freier Säure bekannt; überdies basische sowie viele Doppelsalze.

Erkennung. H_2SO_4 und ihre Salze werden durch lösl. Ba- und Pb-Salze gefällt; die weissen Niederschläge sind auch beim Kochen in verd. Mineralsäuren unlösl. BaSO_4 wird durch Kochen mit Na_2CO_3 nicht aufgeschlossen. PbSO_4 wird durch Kochen mit Na_2CO_3 in Na_2SO_4 und PbCO_3 , durch Schmelzen mit Na_2CO_3 auf Kohle in Pb, PbO, NaCO_3 und Na_2S zerlegt; die Reaktionsprodukte sind an der Bildung des duktilen Metallkorns, des gelben Beschlages, sowie der Heparprobe (schwarzer Fleck auf einem blanken Ag-Stück) kenntlich; PbSO_4 ist in basisch weinsaurem Ammoniak lösl., daraus wieder fällbar durch Alk. Von allen andern Säuren verhält sich nur Selensäure (vergl. diese) ähnlich; doch wird H_2SO_4 weder in freier Form, noch als Sulfat durch SO_2 verändert, während aus Selensäure Se als rother Niederschlag gefällt wird.

Anwendung. H_2SO_4 dient hauptsächlich zur Darstellung von Na_2SO_4 und HCl in der Sodafabrikation, zur Bereitung von Superphosphat und andern künstlichen Düngemitteln, ausserdem zur Darstellung von H, O, P, J, Br, SO_2 , HNO_3 , H_3PO_4 , CO_2 , vielen organischen Säuren, vielen Sulfaten, in der Metallurgie bei Darstellung von Cu, Co, Ni, Pt, Ag, zur Scheidung von Ag und Au, beim Verzinnen, Verzinken, Vergolden, Versilbern, zu galvanischen Elementen, zur Darstellung von Aethern, Estern, Nitrobenzol, Nitroglycerin, Nitrocellulose, Pergamentpapier, Traubenzucker, bei Verarbeitung von Mineralölen, Erdöl, Erdwachs, Seifenwässern, zur Zerstörung vegetabilischer Fasern in Wolle, in Gerberei, Färberei, Zeugdruckerei, zum Trocknen von Gasen, als Arzneimittel etc.

Schwefelsäuredihydrat.

Tetrahydroxylschwefelsäure.

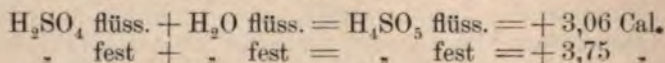


MG. 115,78; 100 Thle. enthalten 84,48 Monohydrat und 15,52 H_2O oder 68,97 SO_3 und 31,03 H_2O .

Dieses Hydrat bildet sich durch Zusatz von etwas H_2O zu H_2SO_4 und Abkühlen, wobei Kryst. erfolgt; durch Abgiessen des flüssig gebliebenen Restes, und Absaugen der Mutterlauge durch poröse Thonplatten können grosse glänzende sechsseitige Säulen erhalten werden (Marignac, A. ch. [3] 39. 184. Berthelot, C. r. 78. 716). Durch Auskrystallisiren von H_4SO_5 werden häufig im Winter Säureballons gesprengt. S. 8,5° Marignac (l. c.), 8,0 Jacquelin, 7,5° Pierre und Puchot (A. ch. [5] 2. 164).

Die flüss. Säure zeigt die Erscheinung der Ueberschmelzung. SG. für flüss. H_4SO_5 bei 0° = 1,7585 Jacquelin, 1,784 Wackenroder, 1,792 Bineau; für festes H_4SO_5 bei 0° = 1,951 Bineau.

Die Bildungswärme findet Berthelot (l. c.) für



und stimmt dies mit den Angaben Thomsen's (Thermochem. Unters. Bd. 3. 57) überein; er gibt nämlich: $(\text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}) = + 6379 \text{ cal.}$

Berthelot (l. c.) und Mendelejeff (O. I. 273) folgern, letzterer aus den sogen. Differentialquotienten $\frac{dp}{ds}$, d. i. der Zunahme des SG.

mit wachsendem Prozentgehalt an H_2O , dass es wirklich höhere Hydrate als wahre chemische Verbindungen gibt, indess Thomsen (l. c.) aus der Wärmeentwicklung, die beim Mischen von H_2SO_4 mit 1 bis 20 Mol. H_2O nachweisbar ist, nicht die geringste Andeutung für die Existenz solcher Hydrate abzuleiten vermag.

Die Schmelzwärme für H_4SO_5 findet Berthelot (l. c.) = + 1,84 Cal.; die Lösungswärme von H_4SO_5 fest = + 3,56, von H_4SO_5 flüss. = + 5,40 Cal. Nach Pierre und Puchot (C. r. 78. 940) geben 3 Thle. kryst. H_4SO_5 mit 8 Thln. Schnee eine T.-Erniedrigung auf -26,25°, während gleiche Mengen flüss. Dihydrats nur -19,5° geben.

Die Dampfspannung ist nach Regnault (A. ch. [3] 15. 173) für 0° bis 50° sehr gering und ändert sich fast nicht (0,1 bis 0,6 mm); für höhere T. hat Tate (Phil. Mag. [4] 26. SO_2) eine Tabelle gearbeitet, nach der die Tensionen rasch wachsen; dieselbe beträgt bei 143,3° = 54,6, bei 176,6° = 254,0, bei 198,9° = 585,2, bei 204,5° = 711,1 mm Hg.

Die Molekularrotation der H_2SO_4 vermindert sich nach Perkin (Chem. Soc. J. 49. 777; B. 1886. 809. Ref.) beim Mischen mit H_2O um

so viel wie bei der Vereinigung der Fettsäureanhydride mit H_2O , was auf die Bildung von $SO(OH)_4$ hindeutet.

Bei 205° bis 210° tritt Zerfall in H_2SO_4 und H_2O ein (Graham).

Schwefelsäuretrihydrat.

Perhydroxylschwefelsäure.

H_6SO_6 oder $H_2SO_4 + 2H_2O$; Konstitutionsformel: $S(OH)_6$ ^{VI}; MG. 133,74.

Entsteht durch Mischen von H_2SO_4 mit 2 Mol. H_2O ; es tritt dabei nach Ure die grösste Kontraktion ein (von 100 auf 92,14 Vol.). SG. 1,6746 bei 0° Jacquelain, 1,665 bei 0° Bineau.

Sied. liegt zwischen 163° und 170° (Liebig). Bei der Elektrolyse verd. H_2SO_4 findet in der positiven Zelle Konz. und Bildung von $S(OH)_6$ statt (Bourgoin, C. r. 70. 191).

Die Bildungswärme, d. i. nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 3. 57) die Wärme, die durch Mischen von H_2SO_4 und $2H_2O$ frei wird, = 3939 cal.

Ausser den drei beschriebenen Hydraten nimmt Mendelejeff (l. c.) noch als wahrscheinlich an $H_2SO_4 + 6H_2O$ und $H_2SO_4 + (100 \text{ bis } 200)H_2O$.

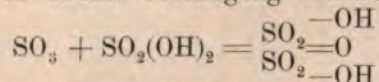
Dischwefelsäure.

Pyroschwefelsäure, Doppelschwefelsäure.

$H_2S_2O_7$; Konstitutionsformel: $\begin{array}{c} \text{SO}_2 - \text{OH} \\ \text{SO}_2 = \text{O} \\ \text{SO}_2 - \text{OH} \end{array}$; 100 Thle. enthalten 36,00 S; 1,12 H, 62,88 O.

Ueber Geschichtliches vergl. bei Schwefelsäure (H_2SO_4).

Entsteht durch direkte Vereinigung von SO_3 und H_2SO_4 nach:



jedoch ist der Vorgang jedenfalls kein ganz einfacher Prozess. Alle Methoden, die bei SO_3 für die Bildung und Darstellung dieses Körpers angegeben sind, liefern $H_2S_2O_7$, wenn man das SO_3 in H_2SO_4 eintreten lässt. Die gegenwärtig fast monopolisirende Fabrikation von $H_2S_2O_7$ auf den böhmischen Werken von Starke, die zu ihrer Darstellung Vitriolschiefer verarbeiten, konnte durch das von Cl. Winkler (vergl. oben) vorgeschlagene Verfahren, SO_3 darzustellen, nicht beeinträchtigt werden, da die Platinröhren, in denen die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O vorgenommen wurde, durch den As_2O_3 -Gehalt der SO_2 rasch zerstört werden. Versuche im Grossen ergaben, dass von den in der H_2SO_4 enthaltenen 91,83 % SO_3 73,7 % in Form rauchender $H_2S_2O_7$ erhalten werden konnten (D. Ind. Wg. 1877. 405).

Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an SO_3 nach Gnehm.

Durch Titriren gefunden	Das Vitriolöl enthält Prozente		Durch Titriren gefunden	Das Vitriolöl enthält Prozente	
	H_2SO_4	SO_3		H_2SO_4	SO_3
81,6326	100	0	91,0000	49	51
81,8163	99	1	91,1836	48	52
82,0000	98	2	91,3673	47	53
82,1836	97	3	91,5510	46	54
82,3674	96	4	91,7346	45	55
82,5510	95	5	91,9183	44	56
82,7346	94	6	92,1020	43	57
82,9183	93	7	92,2857	42	58
83,1020	92	8	92,4093	41	59
83,2857	91	9	92,6530	40	60
83,4693	90	10	92,8367	39	61
83,6530	89	11	93,0204	38	62
83,8367	88	12	93,2040	37	63
84,0204	87	13	93,3877	36	64
84,2040	86	14	93,5714	35	65
84,3877	84	15	93,7551	34	66
84,5714	83	16	93,9387	33	67
84,7551	82	17	94,1224	32	68
84,9387	81	18	94,3061	31	69
85,1224	80	19	94,4897	30	70
85,3061	89	20	94,6734	29	71
85,4897	78	21	94,8571	28	72
85,6734	77	22	95,0408	27	73
85,8571	75	23	95,2244	26	74
86,0408	76	24	95,4081	25	75
86,2244	75	25	95,5918	24	76
86,4081	74	26	95,7755	23	77
86,5918	73	27	95,9591	22	78
86,7755	72	28	96,1428	21	79
86,9591	71	29	96,3265	20	80
87,1428	70	30	96,5102	19	81
87,3265	69	31	96,6938	18	82
87,5102	68	32	96,8775	17	83
87,6938	67	33	97,0612	16	84
87,8775	66	34	97,2448	15	85
88,0612	65	35	97,4285	14	86
88,2448	64	36	97,6122	13	87
88,4285	63	37	97,7959	12	88
88,6122	62	38	97,9795	11	89
88,7959	61	39	98,1632	10	90
88,9795	60	40	98,3469	9	91
89,1632	59	41	98,5306	8	92
89,3469	58	42	98,7142	7	93
89,5306	57	43	98,8979	6	94
89,7142	56	44	99,0816	5	95
89,8979	55	45	99,2653	4	96
90,0816	54	46	99,4489	3	97
90,2653	53	47	99,6326	2	98
90,4489	52	48	99,8163	1	99
90,6326	51	49	100	0	100
90,8163	50	50			

Das sogen. Vitriolöl (Oleum) des Handels ist eine dickliche, ölartige, äusserst stark ätzende Flüss., raucht an der Luft, ist durch zerstörte organische Substanz zumeist gelb bis braun gefärbt; SG. variiert sehr mit dem Gehalte an SO_3 , beträgt gewöhnlich 1,854; Gehalt an SO_3 ca. 10% (Wittstein). Beim Erwärmen verflüchtigt sich SO_3 und H_2SO_4 bleibt als höher siedend zurück, ein Verfahren, das auch zur Darstellung von SO_3 benutzt werden kann. Durch Krystallisiren bei Winterkälte bildet $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ grosse Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren $S. = 35^\circ$ zeigen (Marignac, A. ch. [3] 39. 184). Aus mit SO_3 gesättigtem H_2SO_4 sollen nach Jacquelin (A. ch. [3] 30. 343) und Wackenroder (A. P. [2] 87. 267) dünne Prismen von $4\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ entstehen, $S. = 26^\circ$ (Jacquelin), 10° (Wackenroder); Schultz-Sellak (Bl. [2] 15. 46) konnte dieselben nicht erhalten.

Die Konstitution ist offenbar die oben angegebene; hierbei bleibt es indess unentschieden, welche OH-Gruppe der H_2SO_4 an der Anhydridbildung Antheil nimmt; theoretisch sind für S vier Möglichkeiten, für VI S nur eine vorhanden.

Man kennt zwei Reihen Salze: saure von der Formel HRS_2O_7 (K) und neutrale $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (K, Na, Ba, Ag) (Schultz-Sellak, Bl. [2] 15. 46).

Rauchende Schwefelsäure dient hauptsächlich zum Lösen von Indigo, zum Reinigen von Ozokerit, zur Darstellung von Sulfosäuren etc.

Schwefelheptoxyd.



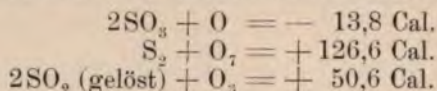
Diese von Berthelot (C. r. 86. 20) entdeckte und Uberschwefelsäure genannte Verbindung entsteht im wasserfreien Zustande, wenn dunkle elektrische Entladungen mit starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Vol. von völlig trockenem SO_2 und O einwirken. In Lsg. entsteht S_2O_7 durch Elektrolyse konz. H_2SO_4 , und ist in solcher Form mit H_2O_2 und „Antozon“ verwechselt worden. Es bildet sich ferner bei vorsichtigem Mischen von H_2O_2 mit konz. oder mit weniger als 0,5 Mol. H_2O (1 Aeq. Berthelot) verd. H_2SO_4 ; verdünntere H_2SO_4 reagirt nicht auf H_2O_2 ; diese Reaktion ist immer nur eine partielle.

Wasserfreies S_2O_7 ist eine zähe Flüss., die bei 0° kryst., mitunter Körner, mitunter dünne, biegsame, mehrere Centimeter lange Nadeln oder glänzende Schuppen bildet; sie gleicht dem SO_3 , bildet aber viel feinere, weniger lange und breite Nadeln und ist opak; besitzt beträchtliche Dampftension und sublimirt leicht. Spuren von H_2O , NH_3 , $\text{SO}_3\text{H}(\text{NO}_2)$, Salzen aus dem Glase beeinträchtigen die Kryst., haben aber keinen Einfluss auf die Zusammensetzung. Die Analyse ergibt, dass von 2SO_2 (4 Vol.) + 2O_2 (4 Vol.) = S_2O_7 + O (1 Vol.) $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Vol. unverbunden bleibt; auch durch Oxydation titrirter SnCl_2 -Lsg. und Bestimmung des unoxydirt gebliebenen Theiles derselben wurde die gleiche Zusammensetzung gefunden.

Bei 0° ist S_2O_7 mehrere Tage haltbar, nach 14 Tagen beginnt die Zersetzung spontan; die Lsg. in H_2O zerfällt sehr rasch; die Lsg. von

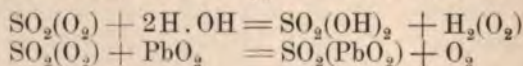
S_2O_7 in konz. H_2SO_4 ist beständiger, aber nach 6 Wochen auch völlig zersetzt; beim Erhitzen tritt momentan Zerfall in SO_3 und O ein; an der Luft stösst es dicke Dämpfe aus, und mit der Feuchtigkeit der Luft entsteht H_2SO_4 ; mit Platinschwarz entwickelt sich reichlich O; mit SO_2 entsteht SO_3 nach: $S_2O_7 + SO_2 = 3SO_3$; in konz. H_2SO_4 gelöst bildet es mit SO_2 Dithionsäure-Anhydrid nach: $S_2O_7 + 2SO_2 = 2SO_3 + S_2O_5$. Mit H_2O findet Lsg. und Entwicklung von O unter Aufbrausen statt; es oxydirt KJ, $FeSO_4$, H_2SO_3 , $SnCl_2$; doch ist die Wirkung schwächer als die des Cl und O_3 ; As_2O_3 , Oxalsäure werden nicht oxydirt, auch aus CrO_3 keine Ueberchromsäure gebildet (Unterschied von H_2O_2). Die meiste Aehnlichkeit hat S_2O_7 mit den im Sauerstoffgehalt gleichen Säuren von Cl, J, Mn, Cr, Ru.

In einer spätern Mittheilung (C. r. 86. 71) gibt Berthelot an, dass nie mehr O als $\frac{1}{12}$ des Gewichtes der H_2SO_4 , in der S_2O_7 gelöst wird, entsteht; es entspricht dies 0,005 aktivem O für 1 ccm. Die Bildungswärme findet Berthelot (C. r. 90. 331) für



Richarz (B. 21. 1669; P. A. [2] 31. 923) wollte gefunden haben, dass, im Widerspruche zu Berthelot's Angaben, S_2O_7 im Stande sei, Oxalsäure zu CO_2 , N zu N_2O_3 zu oxydiren, was von Traube (B. 22. 1518 und 1528) als unrichtig nachgewiesen wurde.

Die bei längerer Dauer des Versuches nachweisbare Bildung von CO_2 aus Oxalsäure erfolgt nicht durch S_2O_7 , sondern durch das bei seiner Zersetzung mit H_2O sich bildende H_2O_2 ; Oxydation von H_2O durch S_2O_7 gibt Traube nicht zu, sondern nur Bildung von H_2O_2 in Folge des Zerfalles des S_2O_7 . As_2O_3 wird nach Traube in der That oxydirt, Cr_2O_3 -Salze dagegen nicht; im Gegentheile wird CrO_3 zu Cr_2O_3 reducirt; $KMnO_4$ wird nicht verändert; Platinmohr und -Draht zersetzen S_2O_7 unter Entwicklung von O, jedoch nur bei Gegenwart von Säuren. Mit Rücksicht darauf, dass S_2O_7 mitunter sogar reduzierend wirkt, betrachtet Traube es als ein indifferentes Oxyd, was schon vor ihm von Mendelejeff (B. 15. 242) vermuthet worden war, gibt ihm die Formel $SO_2(O_2)$ und nennt es Schwefelholoxyd oder Sulfurylhyperoxyd, Berthelot's S_2O_7 könnte eine Mol.-Verbindung $SO_4 + SO_3$ sein; die Reaktionen mit H_2O und PbO_2 sieht Traube als einfachen Platzwechsel der betreffenden Gruppen an und schreibt:



In einer späteren Mittheilung (B. 24. 1764) zeigt Traube den Weg, um Sulfurylholoxyd von der 40% H_2SO_4 , in welcher es gebildet wird zu trennen; durch Verdünnen der Lsg. mit dem zwei- bis vierfachen Vol. H_2O und Zusatz von frisch bereitetem $Ba_3P_2O_8$ gelingt es, das SO_4 in H_3PO_4 in Lsg. zu bringen, und damit war auch durch Bestimmung des abspaltbaren O, sowie des übrig bleibenden SO_3 die Möglichkeit gegeben, die Zusammensetzung zu ermitteln.

Da in der Mehrzahl der Bestimmungen das Verhältniss von O zu SO_3 gleich 1:5 gefunden wurde, sah Traube seine Formel SO_4 ,

und damit die Natur von SO_4 als Superoxyd bewiesen an. Berthelot (C. r. 112. 1481) glaubte sodann durch Neutralisiren der Lsg. von S_2O_7 in H_2SO_4 mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder KOH Salze des S_2O_7 darstellen zu können; doch gelang die Isolirung derselben nicht, da nach: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ beim Erhitzen rasch H_2SO_4 und O entstanden; die Löslichkeit des Baryumpersulfates und seine Trennung von unlösl. BaSO_4 wurde jedoch festgestellt. Weniger durch eine ziemlich ungenaue Arbeit von Douglas-Carnegie (Ch. N. 64. 158) als durch die geradezu Ausschlag gebende Darstellung einer Reihe von Salzen, die Hugh Marshall (Soc. 59. 771) gelang, ist nunmehr als bewiesen anzusehen, dass die Formel Berthelot's S_2O_7 richtig ist, und dass in diesem Körper das Anhydrid einer neuen Säure HSO_4 gefunden ist. In dem als Ueberschwefelsäure zu bezeichnenden Hydrate muss S mit einer dem Cl in HClO_4 analogen Werthigkeit = 7, somit unpaar, angenommen werden. Die von Traube dagegen erhobenen Einwände (B. 25. 95) sind in keiner Richtung beweisend, da sie nur Wiederholungen früherer Versuche enthalten.

Ueberschwefelsäure.

Perschwefelsäure.

HSO_4 .

Bisher ist nur eine Anzahl von Salzen dieser Säure durch Hugh Marshall (l. c.) dargestellt worden.

KSO_4 entsteht durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. von KHSO_4 bei Anwendung des Stromes von 3 bis 3,5 Ampères und unter Abkühlung der Anode. Weisser, kryst. Niederschlag, der durch ein durchlöchertes Platinblech und Aufsaugen der anhängenden Flüss. von der Mutterlauge befreit wird; durch Eintragen in heisses H_2O bis zur Sättigung und rasches Abkühlen kann das Salz umkryst. werden, ohne dass namhafte Zersetzung eintritt; beim längern Erhitzen ist die Zersetzung stärker. Die Kryst. sind kleine Säulen; bei langsamer Abkühlung entstehen grosse tafelförmige, warscheinlich trikline Kryst. Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des beim Glühen entstehenden K_2SO_4 und Auffangen des freiwerdenden O in FeSO_4 zu KSO_4 oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gefunden. Der Leitungsfähigkeit nach ist es KSO_4 , da $\Delta = 15,7$ gefunden ist, entsprechend $\Delta = 15$ für KClO_4 . 100 Thle. H_2O von 0° lösen 1,77 Thle. KSO_4 . Die wässerige Lsg. zersetzt sich in der Kälte nur langsam, enthält kein H_2O_2 , und bleibt selbst mit Zn in Berührung wochenlang unverändert. Das Kaliumsalz scheint das schwerstlösl. zu sein. Mit Metallsalzen gibt es keine Niederschläge; mit AgNO_3 entsteht nach einiger Zeit Ag_2O_2 nach: $2\text{AgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; Fehling'sche Lsg. gibt einen röthlichen Niederschlag, MnO - und CoO -Salze geben MnO_2 und Co_2O_3 , FeSO_4 wird schnell oxydirt, KJ bei gewöhnlicher T. langsam, bei höherer T. rasch zersetzt; organische Farbstoffe werden langsam gebleicht, Papier und Zeugstoffe zerfallen, K_4FeCy_6 wird rasch zu $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$; Alk. wird in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu Aldehyd oxydirt. Das trockene Salz beginnt bei 100° sich zu zersetzen; bei 250° ist der Zerfall noch nicht beendet.

Geschmack kühlend, salzartig mit eigenthümlichem Nachgeschmack; geruchlos; nach einiger Zeit ist in verschlossenen Gefässen ein von Ozon verschiedener Geruch wahrnehmbar.

NH_4SO_4 gleicht dem KSO_4 ; das in H_2O lösl. Bariumsalz ist: $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, das Bleisalz $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2$ oder $3\text{H}_2\text{O}$.

Thionsäuren.

Unter diesem Namen werden die in ihrer Konstitution sich sehr nahe stehenden Säuren Dithionsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, Trithionsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, Tetrathionsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und Pentathionsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ zusammengefasst.

Dithionsäure.

Unterschwefelsäure.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$; Konstitutionsformel: $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 - \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$; MG. 161,72.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ist nur in der Form einer wässrigen Lsg. der Säure und in der Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat, wie auch das ihm entsprechende Anhydrid existiren nicht.

Die Darstellung der Säure geht von der Bildung des Mangan-, resp. Bariumsalzes aus, die nach: $\text{MnO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6$ und $\text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{BaS}_2\text{O}_6$ entstehen.

Auf diesem Wege wurde $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ durch Welter und Gay-Lussac (A. ch. 10. 312) 1819 zuerst dargestellt. Man leitet SO_2 zu in H_2O vertheiltem, fein geriebenem MnO_2 und hält die T. niedrig, da nach Spring und Bourgeois (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] 45. 151) mit der Energie der Reaktion, somit der Feinheit des MnO_2 und dem Steigen der T. die Menge der nach: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$ sich bildenden H_2SO_4 wächst; das Verhältniss von gebildeter H_2SO_4 zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ kann bis 9:1 betragen. Spring und Bourgeois suchen dies dadurch zu erklären, dass sie die Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ aus dem nur in niedriger T. existenzfähigen, leicht zersetzlichen H_2SO_3 , die Bildung von RSO_4 aus dem in höherer T. entstehenden SO_2 annehmen; die beiden Prozesse wären hiernach: $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{MnSO}_4$.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ bildet sich auch durch Einwirkung von KMnO_4 auf SO_2 (Heeren, Peau de St. Gilles, A. ch. [3] 55. 374; Buignet, J. Pharm. [3] 36. 122; Fordos und Gelis, ib. [3] 36. 113), auf $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Peau de St. Gilles, l. c.), auf $\text{R}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (Fordos und Gelis, l. c.). Bei der Oxydation wässriger Lsg. von SO_2 oder $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ bei langem Aufbewahren in öfters geöffneter Flaschen (Jacquelin, A. ch. [3] 21. 110; Rochleder, A. W. 22. 280).

Die Alkalisalze der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ entstehen nach Hauer (J. pr. 80. 229) durch Kochen von MnO_2 mit Sulfiten direkt; gleichzeitig entstehendes Sulfat kann durch Kryst. getrennt werden. Eisenoxysulfid, erhalten durch Einleiten von SO_2 zu in H_2O suspendirtem $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ setzt sich von selbst um nach: $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3 = \text{FeSO}_3 + \text{FeS}_2\text{O}_6$ (Gélis, A. ch. [3] 65. 222). Auch beim Auflösen von Se in wässriger Lsgn. von Sulfiten (Rathke und Zschiesche, J. gr. 92. 141); dabei er-

folgt die Bildung beim Zerfalle der zuerst entstandenen Selentrichion-
säure nach: $K_2S_2SeO_6 = Se + K_2S_2O_6$ (Rathke, J. pr. 97. 56).

Aus dem Baryumsalze entsteht durch genaue Zersetzung mit
verd. H_2SO_4 unlösl. $BaSO_4$ und freie $H_2S_2O_6$, die bei gewöhnlicher T.
unter der Luftpumpe bis SG. = 1,347 konz. werden kann; darüber hin-
aus oder in höherer T. zerfällt die Lsg. nach: $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$
unter Entwicklung von SO_2 .

Durch Oxydationsmittel, wie auch allmählich durch den O der
Luft, wird die wässrige Lsg. der Säure zu H_2SO_4 oxydirt; die Salze
sind in fester Form beständig.

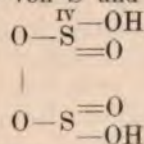
Durch Natriumamalgam werden die Dithionate in Sulfite über-
geführt nach: $K_2S_2O_6 + Na_2 = 2KNaSO_3$ (Spring, Bl. de l'acad.
roy. de Belg. [2] 45. 151); in gleicher Weise durch Zn und Cl, auch
bei 0°; Spaltung in H_2SO_3 und H_2SO_4 erfolgt nicht (Otto, A. 147. 187).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters.
Bd. 2. 261) für $(2SO_2, O, aq) = +68920 \text{ cal.}$, $(2SO_2, aq, O) = +53520 \text{ cal.}$,
 $(S_2, O_2, aq) = +211080 \text{ cal.}$

Für die letztere Reaktion findet Berthelot (C. r. 108. 773)
+ 103,4 Cal. Die bei Bildung von H_2SO_4 frei werdende Wärme ist
nach Thomsen (l. c. 262) 73740 cal.

Die Konstitution wird nach Mendelejeff (B. 3. 871) analog der

Oxalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ zu $\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{—OH} \\ | \\ \text{SO}_2\text{—OH} \end{array}$ angenommen. Michaelis (A. 170. 37)
betrachtet sie als ein Derivat von S und schreibt die Formel



ebenso Spring (B. 1873. 1108).

Da Salze mit zwei verschiedenen einwerthigen Metallen, wie K
und Na, nicht darstellbar sind, so betrachtet Kolbe (J. pr. 19. 484)
die Säure als $SO_2\text{.OH}$, und nimmt den S darin fünfwerthig an.

Obwohl eine zweibasische Säure, bildet $H_2S_2O_6$ keine sauren Salze;
alle durch Sättigen der Säure mit den Basen oder durch Zersetzung
des BaS_2O_6 mit Sulfaten dargestellten Salze, auch Doppelsalze, sind in
 H_2O lösl.; beim Erhitzen, viele schon bei 100°, entwickeln sie SO_2 ,
der Rückstand ist Sulfat; durch Oxydation gehen sie ganz in Sulfate
über; mit Säuren entwickeln die Lsgn. SO_2 erst beim Kochen, die
festen Salze mit H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher T. Mit PCl_5 geben
sie $SOCl_2$ und $POCl_3$ (Kraut, A. 118. 95).

Trithionsäure.

$H_2S_3O_6$; Konstitutionsformel: $\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{.OH} \\ \text{—SO}_2\text{.OH} \end{array}$; MG. 193,70.

Auch diese Säure ist nur in der Form einer wässrigen Lsg. der
freien Säure und in Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat und
das Anhydrid sind unbekannt.

Das Kaliumsalz wurde durch Digestion einer Lsg. von KHSO_3 mit Schwefelblumen bei 50 bis 60° erhalten (Langlois, C. r. 10. 461); daneben bildete sich etwas K_2SO_4 , das durch Umkrystallisiren getrennt werden konnte. Da nach Plessy (J. pr. 33. 348) Trithionat auch aus SO_2 und Thiosulfat entsteht, so kann die Bildung ausgedrückt werden durch die Formeln $6\text{KHSO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{S}$. Aus der Einwirkung von mit SO_2 gesättigter KHSO_3 -Lsg. und S auf einander entstehen Trithionat und S; das Sulfat verdankt seine Entstehung nur einer nebenher gehenden Oxydation des Sulfits.

Durch Kryst. der gemischten Lsgn. von KHSO_3 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Rathke, J. pr. 95. 1); auch durch freiwillige Zersetzung von KHSO_3 nach: $10\text{KHSO}_3 = 5\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Saintpierre, C. r. 62. 632); durch Zerfall von ZnS_2O_3 nach: $2\text{ZnS}_2\text{O}_3 = \text{ZnS} + \text{ZnS}_3\text{O}_6$ (Fordos und Gelis; C. r. 16. 1070), von $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$.

Nach Chancel und Diacon (J. pr. 90. 35) entsteht $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ durch Einwirkung von SO_2 auf ein Gemisch von Hydrosulfit und Sulfid nach: $4\text{KHSO}_3 + \text{K}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 = 3\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Auch durch Einwirkung von J auf ein Gemenge von Sulfit und Thiosulfat bildet sich $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ nach: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

Einfach und zweifach Chlorschwefel geben mit Sulfit gleichfalls $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ nach: $2\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{KCl} + \text{S}$ und $2\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SCl}_2 = \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{KCl}$ (Spring, B. 6. 1108).

Aus der Lsg. von $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ kann durch Kieselfluorwasserstoff (Kessler, P. A. 74. 250) oder Ueberchlorsäure (Langlois l. c.) das K gefällt, und dadurch eine Lsg. der freien $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ erhalten werden; diese ist wenig beständig, lässt sich selbst in niedriger T. im Vakuum nicht konz., sondern zerfällt in SO_2 , S und H_2SO_4 . Während die Salze durch Chlorsäure und Jodsäure nicht verändert werden, wird die freie Säure durch dieselben heftig angegriffen; H_2SO_4 zersetzt ebenso heftig auch die Salze (Langlois und Kessler).

Gegenwart anderer Säuren macht die Lsg. von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ haltbarer (Fordos und Gelis, A. ch. [3] 28. 451). CuSO_4 zersetzt sie beim Kochen vollständig unter Abscheidung von CuS ; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ gibt HgS ; HgCl_2 eine weisse Fällung, aus HgS und HgCl_2 bestehend; AgNO_3 gibt einen sich rasch schwärzenden weissen Niederschlag.

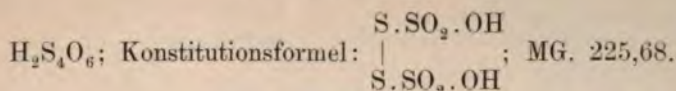
Durch KOH entstehen Sulfit und Thiosulfat nach: $2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 6\text{KOH} = 4\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Fordos und Gélis, A. ch. 28. 451). Durch Natriumamalgam tritt der gleiche Zerfall ein: $\text{KO}_3\text{S.S.SO}_3\text{K} + \text{Na}_2 = \text{KO}_3\text{SNa} + \text{NaS.SO}_3\text{K}$ (Spring, B. 7. 1157). Mit K_2S entsteht Thiosulfat: $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S} = 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Chancel und Diacon).

Die Bildungswärme findet Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 265) für $(\text{S}_3, \text{O}_3, \text{aq}) = +201760 \text{ cal.}$, Berthelot (C. r. 108. 773) $= +105,7 \text{ Cal.}$

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871) $\begin{matrix} \text{II} & \text{—SO}_2\text{.OH} \\ & \text{S} \\ & \text{—SO}_2\text{.OH} \end{matrix}$;

nach Michaelis (A. 170. 31) $\begin{matrix} \text{II} & \text{—O} & \text{IV} & \text{SO.OH} \\ & \text{S} & & \\ & \text{—O} & \text{—SO.OH} \end{matrix}$. Die Salze sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes wenig untersucht; K-, Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-, Ur-, Pb-, Zn-, Co-, Ni-, Cu-Salze sind in H_2O lösl., Hg_2O -, HgO - und Ag-Salze sind schwer löslich.

Tetrathionsäure.



Diese Säure ist nur als Hydrat in wässriger Lsg. und in Form von Salzen bekannt; das reine Hydrat und das Anhydrid sind unbekannt; die wässrige Lsg. von $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ist ziemlich beständig.

Das Natriumsalz wurde von Fordos und Gélis (C. r. 15. 920) bei der Einwirkung von J auf Natriumthiosulfat erhalten nach: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$. Das Bleisalz entsteht durch Oxydation von Bleithiosulfat mit Bleisuperoxyd und H_2SO_4 nach: $\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbS}_4\text{O}_6 + 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Chancel und Diacon, J. pr. 90. 55); hierbei wird PbS_4O_6 als lösl. Körper erhalten, der durch Filtriren vom PbSO_4 getrennt werden kann und durch Zersetzen mit H_2SO_4 freie $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ in wässriger Lsg. liefert; H_2S soll zur Zerlegung des PbS_4O_6 nicht angewendet werden, da sich aus PbS und $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ SO_2 entwickelt und bei der Einwirkung des SO_2 auf H_2S Pentathionsäure entsteht, wodurch eine Verunreinigung der $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ veranlasst wird. Statt PbO_2 und H_2SO_4 können auch Ferrisalze, Kupferoxydsalze, Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit, Kaliumchlorat und H_2SO_4 als Oxydationsmittel für Thiosulfate dienen (Fordos und Gélis l. c.; Spring und Levy, Bl. de l'acad. roy. de Belg. 42. 103).

In der Flüss., die durch Einwirkung von H_2S und SO_2 auf einander in wässriger Lsg. entsteht, der sogen. Wackenroder'schen Lsg., findet sich neben Pentathionsäure auch Tetrathionsäure, die nach Curtius und Henkel (J. pr. 37. 137) durch vollständiges Neutralisiren als neutrales Salz, durch Neutralisation zur Hälfte als saures Salz von relativ grosser Beständigkeit erhalten werden kann. Die Lsg. der freien Säure lässt sich auf dem Wasserbade, schliesslich im Vakuum konz., ist geruchlos, von stark saurem Geschmack, kann in verd. Form gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; in konz. Form gibt sie H_2SO_4 , SO_2 und S. Durch HCl oder H_2SO_4 in der Kälte unveränderlich, gibt sie mit HCl in der Wärme H_2S ; Oxydationsmittel verwandeln sie auch in verd. Lsg. in H_2SO_4 ; durch Natriumamalgam wird sie in Thiosulfat verwandelt nach: $\text{KO}_3\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3\text{K} + \text{Na}_2 = 2\text{KO}_3\text{S}_2\text{Na}$ (Spring, Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] 45. Nr. 5).

Ebenso wirkt Kaliumamalgam; im Ueberschusse angewendet, bildet sich auch etwas Sulfid; durch KOH wird Sulfit und Thiosulfat gebildet (Lewes, Ch. N. 45. 184).

K_2S gibt unter Abscheidung von S $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; CuSO_4 beim Kochen kein CuS ; Kupferoxydsalz langsam schon bei gewöhnlicher T., rasch beim Kochen Cu_2S (Chancel und Diacon); von der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ unterscheidet sich $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ dadurch, dass sie nach dem Uebersättigen mit NH_3 in der Kälte durch H_2S nicht zersetzt, auch durch AgNO_3 und NH_3 oder HgCy_2 und NH_3 nicht gefällt wird (Kessler).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 264) für $(\text{S}_4, \text{O}_5, \text{aq}) = +192430 \text{ cal.}$, $(2\text{SO}_2, \text{O}, \text{S}_2, \text{aq}) = +50270 \text{ cal.}$, $(2\text{SO}_2, \text{aq}, \text{O}, \text{S}_2) = +34870 \text{ cal.}$, $(2\text{S}_2\text{O}_2, \text{aq}, \text{O}) = +53490 \text{ cal.}$

Berthelot (C. r. 108. 773) hat für (S_4, O_5, aq) gefunden
 $+ 102,6 \text{ Cal.}$

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871) $\begin{array}{c} \text{II} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$;

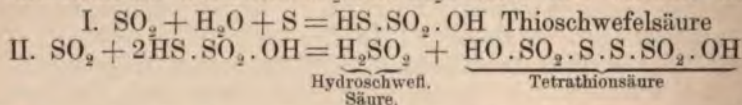
nach Michaelis (A. 170. 31) $\begin{array}{c} \text{II} \quad \text{IV} \\ | \quad | \\ \text{S}-\text{O}-\text{SO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{S}-\text{O}-\text{SO} \cdot \text{OH} \end{array}$. Die Salze sind grössten-
 theils in H_2O lösl.; beständiger als die Pentathionate; durch Zusatz
 von Alk. zu der Lsg. in H_2O können sie zumeist kryst. erhalten werden.

Pentathionsäure.

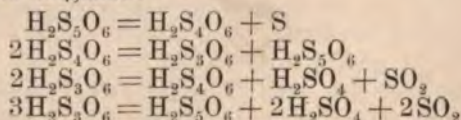
$H_2S_5O_6$; Konstitutionsformel: $\begin{array}{c} \text{II} \\ | \\ \text{S} - \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{S} - \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$; MG. 257,66.

Wie von den andern Thionsäuren ist auch von $H_2S_5O_6$ nur die wässrige Lsg. der Säure und eine Anzahl von Salzen bekannt, das reine Hydrat sowie das Anhydrid dagegen nicht.

In wässriger Lsg. wurde die Säure zuerst von Wackenroder (A. 60. 189) durch gegenseitige Zersetzung von H_2S und SO_2 erhalten nach: $5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 4H_2O + 5S$. Die völlig trockenen Gase wirken nicht auf einander (Cluzel-Schmid, Z. 11. 50); die Bildung eines sauren Produktes aus feuchten Gasen hatten schon Dalton (1812), auch Thomson (Ann. Phil. 12. 441) wahrgenommen. Hierbei findet aber die Bildung mehrerer Thionsäuren statt. Debus (Ch. N. 57. 87) hat Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, Curtius und Henkel (J. pr. 37. 137) haben Tetra- und Pentathionsäure nachgewiesen; Sobrero und Selmi (A. ch. [3] 28. 210) haben neben $H_2S_5O_6$ auch $H_2S_4O_6$, $H_2S_3O_6$ und H_2SO_4 gefunden. Lewes (Soc. 39. 68) hat gezeigt, dass durch Neutralisiren der Säuren zur Hälfte und Eindampfen im Vakuum zuerst $BaS_4O_5 + 3H_2O$, sodann aus der Mutterlauge ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat, zuletzt nur Pentathionat kryst. Spring (Bl. de l'ac. roy de Belg. [2], 45. 5) hat neuerer Zeit die Existenz der Pentathionsäure überhaupt bestritten, indem die Reaktion zwischen SO_2 und H_2S nach ihm verläuft nach:



Dagegen hat Debus (Ch. N. 57. 87) auf die leichte Zersetzlichkeit der $H_2S_5O_6$ hingewiesen, wodurch es sich erklärt, dass mitunter auch keine $H_2S_5O_6$ gefunden werden kann; die Reaktionen, um die es sich handelt, sind folgende:



Die Existenz der $H_2S_5O_6$ wurde direkt nachgewiesen durch Takamatsu und W. Smith (Ch. N. 41. 290), die Wackenroder'sche Lsg.

mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nach: $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HgS} + 2\text{HCN} + \text{S}$ zersetzten, und das Atomverhältniss des in H_2SO_4 , HgS und im freien Zustand vorhandenen S bestimmten; sie fanden 2,01:1:2,08, statt 2:1:2; für $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ müsste das Verhältniss 2:1:1 sein. Auch durch eine Synthese der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ nach: $3\text{PbS}_2\text{O}_3 + 2\text{HJ} + 2\text{J}_2 = \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 3\text{PbJ}_2 + \text{SO}_3$ konnten sie die Existenz der Säure beweisen.

Curtius (J. pr. [2], 24. 225) hat als weitem Beweis für die Existenz der Säure krystallisirte, unverändert sich haltende, saure Salze mit Zn, Mn und Di dargestellt; ebenso wurde das neutrale $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ von Shaw (Ch. N. 47. 303) in gut ausgebildeten Kryst. erhalten, und bei der Analyse das Verhältniss K_2 zu S_5 festgestellt; dasselbe Kaliumsalz erhielt Debus (Ch. N. 47. 303) durch Umkrystallisiren aus saurer Lsg. in zolllangen Kryst. Die Entgegnung Spring's (A. 213. 329), dass unter fünfzig Analysen nur zwei das richtige Verhältniss von S zu den andern Elementen ergeben haben, sowie seine Ansicht, Pentathionsäure sei eine Lsg. von mehr oder wenig S in $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, scheinen hienach von zweifelhaftem Werthe zu sein.

Andere Bildungsweisen der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ sind: Einwirkung von H_2O auf Chlorschwefel nach: $5\text{S}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 5\text{S} + 10\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ (Fordos und Gelis, Plessy, C. r. 21. 473 und A. ch. [3] 20. 162); beim Auflösen von Zn in wässriger Lsg. von SO_2 (Riesler-Beunat, P. A. 116. 470); beim Durchleiten von Wasser- und Schwefeldampf durch eine rothglühende Röhre in geringer Menge (Gripon, C. r. 56. 1137); beim Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden S (Myers, J. pr. 108. 23); Zersetzung von PbS_2O_3 durch H_2S (Persoz, P. A. 124. 257), von Thiosulfaten mit Mineralwässern (Chancel und Diacon, J. pr. 90. 55).

Zur Darstellung der freien Säure sättigt man H_2O mit SO_2 , hierauf mit H_2S , und wiederholt dies mehrmals; durch Filtriren kann man nur den zusammengeballten S, nicht aber den fein vertheilten in Suspension befindlichen entfernen. Dies gelingt beim Absättigen der Säure mit BaCO_3 , wobei das niederfallende BaSO_4 (H_2SO_4 entstanden durch Oxydation der SO_2 an der Luft) den fein vertheilten S mitreisst (Kessler, P. A. 74. 249). Die Lsg. der Säure kann auf dem Wasserbade bis zum SG. = 1,25 — 1,30 eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen, durch weiteres Eindampfen im Vakuum kann SG. = 1,60 erreicht werden und entsprechen diesen Dichten folgende Gehalte an $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

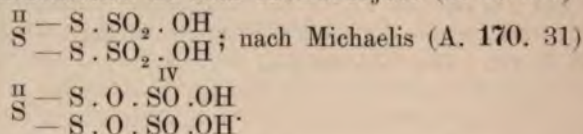
SG. = 1,2334	32,1 %	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$
„ = 1,3196	41,8	„
„ = 1,4735	56,0	„
„ = 1,5062	59,6	„ (Kessler l. c.).

Die Lsg. der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ist bei gewöhnlicher T. haltbar; beim Erhitzen gibt die konz. Lsg. H_2S und SO_2 neben H_2SO_4 und S (Wackenroder l. c.); H_3P und H_3S zersetzen sie nicht, SO_2 nur wenn konz. (Wackenroder); H_2S scheidet S ab (Chancel und Diacon); verd. HCl und H_2SO_4 sind ohne Wirkung, konz. H_2SO_4 zersetzt sie; Oxydationsmittel führen sie in H_2SO_4 über (Wackenroder), Cl entwickelt H_2S und scheidet S ab (Kessler); KOH bildet Thiosulfat, Sulfit und S, Kaliumamalgam bildet Thiosulfat, resp. Sulfid (Lewes, Ch. N. 45. 184). Beim Kochen mit metallischem Fe bilden sich H_2S , FeSO_4 und FeS_2O_3 .

mit Cu CuS, SO₂ und H₂SO₄ (Wackenroder). Hg₂(NO₃)₂ gibt einen gelben, beim Kochen und am Lichte schwarz werdenden Niederschlag; bei Ueberschuss von Quecksilberoxydsalz ist die Fällung weiss, unveränderlich. Hg(NO₃)₂, HgCl₂, HgCy₂ fällen weisse bis gelbliche, beim Kochen schwarz werdende Niederschläge (Wackenroder, Kessler); AgNO₃ gibt gelbe, bald schwarz werdende Fällung.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 265) für (S₈, O₅, aq) = +183110 cal. Berthelot (C. r. 108. 773) gibt +107,9 Cal.

Die Konstitution ist nach Mendelejeff (B. 3. 871)



Sie gibt neutrale und saure Salze.

Die Salze sind leicht zersetzlich, desshalb schwierig in fester Form zu erhalten, das Baryumsalz kann kryst. erhalten werden (Lenoir, A. 62. 253, auch Fordos und Gelis); die meisten spalten leicht S ab und gehen in R₂S₄O₆ und R₂S₃O₆ über; das Ammoniumsalz wird durch H₂S unter Abscheidung von S zersetzt, durch SnCl₂ chokoladebraun, durch HgCy₂ schwarz (HgS), durch AgNO₃ braun, dann schwarz (Ag₂S) gefällt (Kessler).

Schwefel und Chlor.

Es existiren drei Verbindungen der beiden Elemente mit einander: Einfach-Chlorschwefel S₂Cl₂, Zweifach-Chlorschwefel SCl₂ und Vierfach-Chlorschwefel SCl₄; die beiden letzteren sind nur in niedriger T. existenzfähig.

Einfach-Chlorschwefel.

Schwefelmonochlorid, Schwefelchlorür, Schwefelsulfochlorid, Halbchlorschwefel, Chloridsulfid, Sulfothionchlorür.

S₂Cl₂; Konstitutionsformel Cl—S—S—Cl; MG. 134,70; 100 Thle. enthalten 47,48 S, 52,52 Cl.

Geschichtliches. Scheele gab 1774 an, dass Cl den S nicht verändere, Hagemann bewies 1782 das Gegentheil, und erkannte den entstehenden Körper als „eine wahre Schwefelaufslg. in dephlogistisirter Salzsäure“; 1804 stellte Thomson das Chlorür neuerlich dar, gab aber dessen Bestandtheile sehr unrichtig an. Erst Davy und Buchholz unterschieden 1810 die Verbindungen von Cl mit S genauer (Kopp, Gesch. Bd. 3. 365).

Bildung. Entsteht durch direkte Vereinigung von S und Cl, lässt sich aber zum Unterschiede von den chlorreicheren Verbindungen

durch Dest. gewinnen und reinigen, da es sehr beständig ist. Es entsteht auch aus Cl und Schwefelmetallen, beim Destilliren von S mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid (Berzelius), aus Jodtrichlorid und Schwefelkohlenstoff (Weber, P. A. 128. 559), aus PCl_5 und S (Goldschmidt, Ch. C. 1881. 489), aus PCl_5 und Schwefelmetallen, bei Zersetzung von Phosphorsulfochlorid durch Hitze oder Cl (Baudrimont und Chevrier), bei Zersetzung von Thionylchlorid durch Schwefelphosphor (Carius, A. 106. 331).

Darstellung. Man leitet trockenes Cl zu geschmolzenem S und kondensirt die sich als Gas bildende Verbindung durch Abkühlen; zur völligen Reinigung ist wiederholte Rektifikation unter Zusatz von etwas S erforderlich, bis Sied. 139° ist.

Eigenschaften. Gelbrothe Flüss.; SG. bei $0^\circ = 1,7055$, bei $16,7^\circ = 1,685$ (Kopp); 1,6826 (Fawsitt, J. Chem. Soc. Ind. 5. 638). Sied. 136° unter 758 mm (Chevrier, C. r. 63. 1003 und 64. 302); $136,5$ bis $137,0^\circ$ (unkorr.) (Hübner und Guerout, Z. [2] 6. 455); 138° (Dumas, A. ch. 49. 204); 138 bis 139° (Carius, A. 106. 291); 136° (Fawsitt l. c.). Geruch eigenthümlich stechend, die Dämpfe wirken reizend auf die Schleimhäute; Geschmack sauer und bitter; $D_4 = 4,77$ (Marchand), 4,70 (Dumas), ber. 4,67 für S_2Cl_2 . 1 Vol. S_2Cl_2 bei 0° erfüllt bei t° den Raum $1 + 0,0009591t - 0,000000038185t^2 + 0,0000000073186t^3$ (Kopp). Brechungsvermögen siehe bei Costa (G. 20. 367).

Lösl. in CS_2 und Benzol; durch H_2O , Alk. Ae. wird es zersetzt; raucht an feuchter Luft, indem durch Zersetzung HCl entsteht. Löst bei gewöhnlicher T. 66,74% S, in höherer noch mehr; beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich S in grossen Kryst. aus (H. Rose); löst auch Cl (vergl. SCl_2 und SCl_4) Br und J; absorhirt COCl_2 ; verbindet sich mit NH_3 zu $\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, welches an der Luft beständig, in Alk. lösl. ist, durch H_2O in S, NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ zerfällt (Martens, J. chim. méd. 13. 430).

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 310) für $(\text{S}_2, \text{Cl}_2) = +14257$ cal.; nach Ogier (C. r. 92. 922) $+8,8$ Cal. (entsprechend 17600 Einheiten nach Thomsen).

Die Konstitution ist wahrscheinlich $\text{Cl}-\overset{\text{II}}{\text{S}}-\overset{\text{II}}{\text{S}}-\text{Cl}$; will man ungleichwerthigen S annehmen, so kann auch $\text{S}=\overset{\text{IV}}{\text{S}}=\text{S}$ geschrieben werden.
 —Cl

Mit H_2O , in welchem S_2Cl_2 als ölige Tropfen untersinkt, zerfällt es langsam in HCl, S und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; letztere gibt allmählich SO_2 und S (Thomson); zugleich entstehen kleine Mengen von H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ (Buchholz, Rose, Fordos und Gelis). Nach Carius entstehen zuerst H_2S und HCl nach: $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCl}$, und aus der Wirkung dieser auf einander und auf den bei ihrer Zersetzung freiwerdenden S stammen die übrigen Verbindungen. Mit Luft oder O gemengt durch ein glühendes Rohr geleitet, gibt es SO_2 , SO_3 und Cl, kein SOCl_2 (Carius). Durch P wird bei 40° S abgeschieden und PCl_3 gebildet (Gaultier de Claubry, A. ch. 7. 213); nach Wöhler

und Hiller (A. 93. 274) löst S_2Cl_2 unter Erwärmung P reichlich zur blassgelben Flüss., aus der sich beim Abkühlen viel schwefelhaltiger P ausscheidet; durch Eintragen von P in erw. S_2Cl_2 erfolgt Abscheidung von S und Bildung von PCl_3 und $PSCl_3$; wird umgekehrt S_2Cl_2 auf überschüssigem geschmolzenem P getropfelt, so entstehen PCl_3 , Schwefelphosphor als gelbes Sublimat, ein Theil des P wird in amorphen umgewandelt; ist P nicht im Ueberschusse, so entstehen nur $PSCl_3$ und S (Chevrier, C. r. 64. 302). Mit PCl_3 reagirt er beim Erhitzen nach: $S_2Cl_2 + 3PCl_3 = 2PSCl_3 + PCl_5$ (Michaelis). Unter 0° abgekühltes S_2Cl_2 absorbiert 5 Mol. SO_3 -Dampf, färbt sich bräunlich, weiterhin gelb; überschüssiges SO_3 kryst. unverändert aus; wenige Grade über 0° , heftig bei 10° , entwickelt sich daraus SO_2 , bei Dest. entsteht $S_2O_5Cl_2$ (Rose). Dampfförmiges S_2Cl_2 mit SO_3 durch ein glühendes Rohr geleitet gibt S, SO_2 , H_2S , HCl und Cl (Braut und Poggiale, J. Pharm. 21. 140). Mit Sulfaten entstehen Chlorid, SO_2 und S nach: $2S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = SO_2Cl_2 + 2NaCl + SO_2 + S_3$ (Carius), mit SO_2Cl_2 gibt es S_2OCl_4 (Ogier, Bl. [2] 37. 293). H_2S gibt mit S_2Cl_2 HCl und S (Rose); HJ gibt HCl , J, Jodschwefel und H_2S (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 198). Durch Metalle erfolgt Abscheidung von S und Bildung von Metallchloriden um so leichter, je flüchtiger diese sind; Na, Mg wirken selbst beim Sied. nicht ein, Al bei gelindem Erhitzen sehr lebhaft (Baudrimont). As erh. sich mit S_2Cl_2 , gibt As_2S_3 und $AsCl_3$; Sb wird zu $SbCl_5$ (Wöhler); Sn geht in $SnCl_4$ (Wöhler, Baudrimont) über; Zn, Fe, Ni, Cu werden nur langsam angegriffen (Wöhler), Hg liefert Hg_2Cl_2 oder $HgCl_2$ und S (Baudrimont); As_2S_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 werden in Chlorüre verwandelt, SnS_2 wird nur in der Wärme angegriffen, ebenso HgS .

Auf sauerstoffhaltige organische Substanzen wirkt S_2Cl_2 unter Abscheidung von S und Bildung von Chlorverbindungen, auch Schwefelverbindungen, neben HCl und SO_2 .

Anwendung. Eine gesättigte Lsg. von S in S_2Cl_2 dient zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Zweifach-Chlorschwefel.

Schwefeldichlorid.

SCl_2 ; Konstitutionsformel $Cl-\overset{II}{S}-Cl$; MG. 102,72;
100 Thle. enthalten 31,13 S, 68,87 Cl.

Geschichtliches. Nachdem diese Verbindung von Rose (P. A. 21. 431 und 27. 107), Dumas (A. ch. 49. 204) und andern Chemikern mit nicht beweisenden Resultaten untersucht worden war, wurde die Existenz durch Hübner und Guerout (Z. [2] 6. 455), sowie durch Costa (G. 20. 367), Dalziel und Thorpe (Ch. N. 24. 159), sicher dargethan.

Zu ihrer Darstellung sättigt man S_2Cl_2 bei $+6$ bis $+10^\circ$ mit Cl und entfernt das überschüssige absorbierte Cl durch einen Strom trockenen CO_2 .

Eigenschaften. Dunkelrothe Flüss. SG. 1,620 (Dumas l. c.). Die Analyse ergab S = 30,5%, Cl = 69,3 (Hübner und Guerout l. c.), ber. für SCl_2 sind 31,07% S und 68,93 Cl. Carius (A. 106. 291) fand 31,47 S und 69,18 Cl. Die Grösse des MG. liessen Hübner und Guerout (l. c.) unentschieden. Isambert (C. r. 86. 664) sieht SCl_2 als eine Lsg. von Cl in S_2Cl_2 an, da die Spannung des aus SCl_2 entwickelten Cl konstant mit der Menge Cl variiert, welche S_2Cl_2 einschliesst. Neuester Zeit ist Costa (Rendiconti Acad. Lincei, 6. 408) die Bestimmung des MG. nach der Raoult'schen Methode in Benzol und Eisessig-Lsg. gelungen; die Zahlen beweisen die Formel SCl_2 . Beim Erwärmen dissociirend; beginnt bei 64° zu siedend; der Sied. ist nicht konstant, sondern steigt bis zu dem des S_2Cl_2 . Im geschlossenen Rohre an einem kühlen Orte haltbar, durch Erwärmen auch unter solchen Bedingungen unter Abgabe von Cl zersetzlich.

Wird S_2Cl_2 bei T. über 10° mit Cl gesättigt, so entstehen Gemenge von S_2Cl_2 und SCl_2 , deren Gehalt an SCl_2 um so geringer ist, je höher die T.; bei 130° bildet sich SCl_2 überhaupt gar nicht (Michaelis, A. 170. 1).

Mit H_2O zerfällt SCl_2 der Hauptsache nach in $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Thiochwefelsäure und HCl, resp. in SO_2 , S und HCl. HNO_3 zersetzt es heftig unter Bildung von HCl und H_2SO_4 ; wässeriges NH_3 liefert N, S und NH_4Cl . Mit NH_3 -Gas vereinigt es sich zu $\text{SCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{SCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, die bei 110° zu NH_4Cl und N_2S_3 . SCl_2 sich zersetzen; die zweite Verbindung kryst. aus Ae., wird durch H_2O in N_2S_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ und eine Verbindung von N_2S_3 . SCl_2 mit NH_3 zersetzt (Soubeiran, A. ch. 67. 64). Metalle zersetzen SCl_2 unter Bildung von Chloriden und Sulfiden. Auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen wirkt er energischer als S_2Cl_2 .

Vierfach-Chlorschwefel.

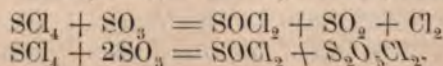
Schwefeltetrachlorid.

SCl_4 ; MG. 173,46; 100 Thle. enthalten 18,44 S, 81,56 Cl.

Geschichtliches. Rose (P. A. 42. 517) nahm die Existenz des SCl_4 an, und hielt die andern Chloride des S für Gemenge von SCl_4 und S.

Darstellung. Rein dargestellt wurde die Verbindung von Michaelis und Schifferdecker (A. 170. 1) durch Sättigen von S_2Cl_2 mit Cl bei -20° bis -22° . Die Absorption erfolgt nur langsam.

Eigenschaften. Leicht bewegliche gelbbraune Flüss., die ausserhalb der Kältemischung unter Aufkochen sofort Cl abgibt. Mit H_2O zersetzt sich SCl_4 zu SO_2 und HCl. Mit SO_3 bilden sich Thionylchlorid, SO_2 und Cl oder Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid nach:



SO₂ wirkt nicht ein. Mit JCl₃, SbCl₅, TiCl₄, SnCl₄, Al₂Cl₆ gibt es beständige Schwefelverbindungen (siehe diese).

SCl₄ ist theoretisch von Interesse, weil in ihm vierwerthiger S angenommen werden muss.

Schwefeloxytetrachlorid.



Dieser Name wird von Michaelis für S₂O₃Cl₄ gebraucht, könnte aber für diese Verbindung leicht in Schwefeltrioxytetrachlorid geändert werden.

Ogier (C. r. 94. 446) hat durch Einwirkung von mit Cl gesättigtem S₂Cl₂ auf Thionylchlorid SOCl₂ bei 250° diese Verbindung erhalten nach: $2\text{SOCl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{S}_2\text{OCl}_4$.

Dunkelrothe Flüss. von stärkerem Geruch als S₂Cl₂; SG. bei 0° = 1,656; zersetzt sich mit H₂O unter Bildung von S, HCl, H₂SO₄ und SO₂ neben beträchtlichen Mengen von Thionsäuren; bei 100° tritt Zerfall ein nach: $4\text{S}_2\text{OCl}_4 = 2\text{SO}_2 + 5\text{Cl}_2 + 3\text{S}_2\text{Cl}_2$.

D. nach V. Meyer bei 100° 3,86 (Mittel), nach Dumas unter 10 mm Druck bei 60° 3,9; D. berechnet 3,84.

Ogier hält die Substanz für S₂O₃, in welchem an Stelle von 2 O 4 Cl stehen.

Schwefligsäurechlorid.

Thionylchlorür, Thionylchlorid, Chlorthionyl.

SOCl₂; Konstitutionsformel $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{IV} \\ \text{—Cl} \\ \text{—Cl} \end{smallmatrix}$; MG. 118,68; 100 Thle. enthalten 26,95 S, 13,44 O, 59,61 Cl.

Von den der Theorie nach möglichen zwei Chloriden der H₂SO₃, $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{—OH} \\ \text{—Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{—Cl} \\ \text{—Cl} \end{smallmatrix}$ ist nur das zweite, das Thionylchlorür, bekannt. Von dem andern Chloride ist nur der Aethyläther $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{—OC}_2\text{H}_5 \\ \text{—Cl} \end{smallmatrix}$ bekannt (Michaelis und Wagner, B. 7. 1073).

Geschichtliches. SOCl₂ wurde aus SO₂ und PCl₅ von Persoz und Bloch (C. r. 28. 86) erhalten, ohne dass jedoch die Natur des erhaltenen Körpers richtig erkannt worden wäre. Ohne die Reaktionsprodukte durch Dest. von einander zu trennen, wurde die erhaltene Substanz als schwefelsaures Phosphorsuperchlorid bezeichnet. Schiff (A. 102. 111) zeigte, dass das Reaktionsprodukt aus zwei verschiedenen Verbindungen bestehe, und Carius (A. 106. 303 und 111. 93) stellte die Eigenschaften des Thionylchlorürs fest.

Bildungsweise und Darstellung. Durch Einwirkung von Cl₂O auf in S₂Cl₂ gelösten S; wegen der Heftigkeit der Reaktion, die bis zu Explosionen sich steigern kann, bei —12° auszuführen (Wurtz, C. r. 62. 460); auf in CS₂ gelösten S (Wurtz l. c.); auf CS₂ selbst (Schützenberger, C. r. 66. 747); durch Einwirkung von PCl₅ auf

SO_2 (Schiff, A. 102. 111); auf Sulfite, Thiosulfate (Carius; A. 106. 303 und 111. 93), Dithionate (Kraut), SO_2Cl_2 (Michaelis, Z. [2] 6. 460), auf viele organische Substanzen, wie Isäthionsäure, Aethylschwefelsäure, Sulfonbenzoylchlorür (Carius); aus POCl_3 und Sulfiten (Carius); aus PCl_3 und SO_2Cl_2 (Michaelis, B. 5. 919); aus SCl_4 und SO_3 (Michaelis); durch spontanes Zerfallen von $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ in SO_2Cl_2 + SOCl_2 (Michaelis und Mathias, B. 6. 1452).

Zur Darstellung leitet man trockenes SO_2 über PCl_5 bis dieses, zuletzt unter Erwärmen, vollständig verflüssigt ist. Durch fraktionirte Dest. ist das SOCl_2 vom POCl_3 zu trennen.

Eigenschaften. Farblose bis gelbliche Flüss., raucht an der Luft, riecht erstickend und wirkt heftig auf die Schleimbäute. SG. 1,675 bei 0°. Sied. bei 78° nach Wurtz (l. c.), 82° nach Carius (l. c.). D. bei T. bis 154° = 3,95 und 3,81, berechnet 4,11 (Heumann und Köchlin, B. 1883. 1625); bei T. des sied. S. gefunden D. = 2,65; unter Annahme des Zerfalles nach: $4\text{SOCl}_2 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ berechnet 2,74.

Bildungswärme nach Ogier (C. r. 94. 82) + 40,8 Cal.; die spez. Wärme von + 17° bis + 60° = 0,242; die Verdampfungswärme für 1 g = 54,45 Cal. Zersetzt sich mit H_2O , leichter noch mit Alkalien, in SO_2 und HCl (Schiff), mit warmem H_2O entstehen auch S und H_2SO_4 (Carius); mit H_2S bilden sich S, SO_2 und HCl (Prinz, A. 223. 371); beim Erhitzen mit PCl_3 zerfällt es nach: $\text{SOCl}_2 + 3\text{PCl}_3 = \text{PCl}_5 + \text{POCl}_3 + \text{PSCl}_3$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460); mit P_2S_5 bei 150° entstehen S_2Cl_2 und P_2O_5 nach: $5\text{SOCl}_2 + \text{P}_2\text{S}_5 = 5\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ (Carius); mit S auf 180° erh. bilden sich SO_2 und SCl_4 nach: $2\text{SOCl}_2 = \text{SO}_2 + \text{SCl}_4$ und $\text{SCl}_4 + 3\text{S} = 2\text{S}_2\text{Cl}_2$; auf organische Substanzen wirkt es ähnlich wie POCl_3 (Carius). Durch NH_3 entsteht nicht das zu erwartende Thionylamid $\text{SO}(\text{NH}_2)_2$, sondern N_2S_2 neben NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und Polythionaten (Michaelis, Z. [2] 6. 460; auch Schiff). Mit SCl_2 gibt es S_2OCl_4 (Ogier); mit AgNO_3 $\text{SO}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}$ (Thorpe, Soc. 1882. 297); mit gepulvertem Sb SbCl_5 (Heumann und Köchlin).

Chloride der Schwefelsäure.

Es sind nur die beiden Chloride des Monohydrats $\text{SO}_2\text{—OH}$ und $\text{SO}_2\text{—Cl}$ bekannt; von den beiden andern Hydraten dagegen keine.

Sulfurylhydroxylchlorid.

Schwefelsäureoxychlorür, Chlorsulfosäure, Monochlor-schwefelsäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin.

HSO_3Cl ; Konstitutionsformel: $\text{Cl}.\text{SO}_2.\text{OH}$; MG. 116,23; 100 Thle. enthalten 27,52 S, 41,19 O, 0,86 H, 30,43 Cl.

Bildungsweise und Darstellung. Entsteht durch Addition von trockenem HCl zu SO_3 unter starker Wärmeentwicklung (Will-

liamson, Lond. R. Soc. Proc. 7. 11). Das SO_3 kann auch erst intermediär gebildet werden und sofort in Reaktion treten nach: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{HCl} = \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + 2\text{PHO}_3$ (Müller, B. 6. 227). Es entsteht ferner durch Einwirkung von HCl auf Pyroschwefelsäure nach: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ (Beckurts und Otto; B. 1872. 925); wird rauchende Säure mit 38 bis 39% SO_3 , d. i. fast reine Pyrosäure, mit HCl gesättigt und dann dest., so erhält man nahezu die theoretische Ausbeute (Behrend, B. 8. 1004); auch aus Cl und feuchtem SO_2 in Rothglut bei Gegenwart von Pt (Railton).

Bei Einwirkung von PCl_5 auf H_2SO_4 nach: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PCl}_5 = \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ (Williamson l. c.; Williams, Soc. [2] 7. 304; Michalis, Jen. Zeitft. Med. u. Naturw. 6. 235 und 292); durch nochmalige Dest. des Rohproduktes mit H_2SO_4 entsteht reines $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ (Michaelis und Schifferdecker, B. 6. 997).

Aus H_2SO_4 und POCl_3 entsteht es neben Metaphosphorsäure nach: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{POCl}_3 = 2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{PHO}_3 + \text{HCl}$ (Michaelis, Z. [2] 7. 149); aus H_2SO_4 und PCl_3 neben Metaphosphorsäure nach: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PCl}_3 = \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{PHO}_3 + 2\text{HCl}$ (Geuther, B. 5. 925); aus H_2SO_4 und Cl oder S_2Cl_2 (Williamson); aus SO_2Cl_2 an feuchter Luft (Odling's Handbuch. 1. 171), durch wenig H_2O oder H_2SO_4 (Michaelis); aus $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und H_2SO_4 , aus $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und H_2O (Billitz und Heumann, B. 1883. 602). Zur Darstellung eignet sich besonders die Reaktion zwischen H_2SO_4 und PCl_5 oder POCl_3 , ferner die Einwirkung von PCl_3 und Cl auf H_2SO_4 (Michaelis, A. 170. 1; Clausnizer, B. 1878. 2008).

Eigenschaften. Farblose, an der Luft stark rauchende, stechend riechende Flüss.; SG. 1,716 bei 18°; Sied. 158,4 (corr.) (Michaelis, Z. [2] 7. 149). Sied. nach Clausnizer 150 bis 151°; nach Beckurts und Otto (l. c.) 151,7 bis 152,7° (corr.); nach Behrend (l. c.) 153°.

D. = 4,09 bis 4,12, berechn. 4,026 (Baumstark, A. 140. 75); D. bei 180 bis 216° = 2,27 (Williams l. c.) 2,39 und 2,42 (Heumann und Köchlin, B. 1883. 602), somit Dissociation (Ogier, C. r. 96. 646). Ueber den Sied. erh. zerfällt es in SO_2 , H_2SO_4 und Cl (Clausnizer, Beckurts und Otto l. c.); bei 170 bis 180° im geschlossenen Rohre erh. liefert es SO_2Cl_2 und H_2SO_4 (Behrend).

Die Bildungswärme für $(\text{SO}_3, \text{HCl}) = +4,14$ Cal.; die spez. Wärme zwischen +15 und 80° = 0,282 Cal.; die Verdampfungswärme = -12,8 Cal. (Ogier l. c.).

An feuchter Luft zersetzlich; beim Eintropfen in kaltes H_2O mit explosionsartiger Heftigkeit in HCl und H_2SO_4 zerfallend (Williamson, Michaelis); mit H_2O schon bei gewöhnlicher T. S, S_2Cl_2 , H_2SO_4 und HCl gebend (Prinz, A. 223. 371). Mit PCl_5 entsteht Pyrosulfurylchlorid nach: $2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$; beim Schmelzen mit K_2SO_4 entsteht $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und HCl (Schiff, A. 126. 167); mit CS_2 bei 100° zerfällt es nach: $\text{CS}_2 + \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} = \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{COS} + \text{S}$. P_2O_5 gibt damit $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Billitz und Heumann; B. 1883. 482; Konswaloff, C. r. 96. 1146). S gibt beim Erhitzen HCl, H_2SO_4 und S_2Cl_2 ; gewöhnlicher P schon bei 25 bis 30°, amorpher erst in höherer T. H_3PO_4 , POCl_3 , SO_2 und HCl. As und Sb geben AsCl_3 und SbCl_3 , Sn gibt SnCl_4 ; mit Kohle in hoher T. SO_2 , HCl, CO und CO_2 ; mit

AgNO_3 gibt es AgCl und $\text{SO}_2(\text{NO}_2)\text{OH}$ (Heumann und Köchlin, B. 1882. 416; Thorpe, Soc. 41. 297).

Die Konstitution könnte durch zwei Formeln ausgedrückt werden, nämlich: Cl.S—O—O—OH und HO.S—O—O—Cl , der zweiten müsste ein Aethyläther entsprechen, der das Chlorid der Aethylsulfonsäure wäre. Aus dem darstellbaren Aether (Sied. 80 bis 96° bei 6 mm Druck) ist Aethylsulfonsäure jedoch nicht erhältlich, und damit ist die erste Formel so gut als erwiesen. $\text{ClSO}_2(\text{OH})$ ist hiernach eine einbasische Säure; die Salze sind indess sehr unbeständig (Müller, B. 6. 227; Purgold, B. 6. 502).

Schwefeloxytetrachlorid.

(Wäre vielleicht präziser, und um es von dem S_2OCl_4 Ogier's zu unterscheiden, Schwefeltrioxytetrachlorid zu nennen.)

Chlorunterschweifelsäure.

$\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$; Konstitutionsformel $\text{SO}_2\text{—}\overset{\text{Cl}}{\text{O}}\text{—SCl}_3$; MG. 253,32.

Von Millon (C. r. 6. 207) durch Einwirkung von Cl auf Chlorschwefel erhalten und als krystallisirter Chlorschwefel beschrieben; eine verlässliche Methode, nach der ein reines Produkt erhalten wird, wurde erst von Michaelis und Schifferdecker (A. 170. 22) gegeben. Einfach Chlorschwefel S_2Cl_2 wird mit $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ gemischt und dann mit Cl gesättigt, unter gleichzeitiger Kühlung mit einer Schnee-Kochsalz-Kältemischung; sobald die Flüss. zu einer festen Masse erstarrt ist, wird bei gewöhnlicher T. der Ueberschuss von Cl durch CO_2 verdrängt, wobei die ursprünglich rothe Masse sich entfärbt.

Weisse, krystallinische Masse, durch Cl mitunter leicht gelblich gefärbt, von stark reizendem Geruche. Durch H_2O erfolgt Zerlegung nach: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{HCl}$.

Bei Zutritt von wenig H_2O , wie in feuchter Luft, verläuft die Reaktion nach: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$, weiterhin bildet sich Pyrosulfurylchlorid, Thionylchlorür und SO_2 nach: $2\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2$. S. 57°; ein Theil sublimirt in weissen feinen Nadeln; bei längerem Erhitzen tritt Zerfall ein nach: $4\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 5\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_4 + \text{SO}_2$; durch längeres Aufbewahren entstehen $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 = \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ (Michaelis und Mathias, B. 1873. 1452).

Konz. H_2SO_4 gibt unter heftiger Reaktion $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, HCl , SO_2 ; CS_2 gibt COCl_2 , CO , SO_2 , SOCl_2 und S_2Cl_2 .

PCl_5 ist ohne Wirkung (Michaelis und Schifferdecker l. c.; Michaelis und Mathias l. c.).

Sulfurylchlorid.

Chlorsulfuryl, Chlorschwefelsäure, Chlorsulfoxyd,
Schwefelsäurechlorid, Disulfuryloxychlorid.

SO_2Cl_2 ; Konstitutionsformel $\text{Cl}.\text{SO}_2.\text{Cl}$; MG. 134,64; 100 Thle.
enthalten 23,75 S, 23,71 O, 52,54 Cl.

Wurde zuerst von Regnault (A. ch. 69. 170) durch Einwirkung direkten Sonnenlichtes auf ein Gemenge von SO_2 und Cl_2 erhalten; im diffusen Lichte oder im Dunkeln erfolgt die Vereinigung nicht. Nach Melsens (C. r. 76. 92) bildet sich SO_2Cl_2 auch in einem vom Tageslichte abgeschlossenen Raume, wenn SO_2 und Cl_2 in Eisessig zusammentreffen; von den gleichzeitig entstehenden Chloressigsäuren wird durch Fraktioniren getrennt. Auch durch nach einander folgende Absorption von SO_2 und Cl_2 durch im Chlorstrome gereinigte Kohle erfolgt die Bildung (Melsens l. c.). SO_2Cl_2 wurde auch erhalten durch Einwirkung von SO_3 und BCl_3 bei 120° im zugeschmolzenem Rohre nach: $2\text{BCl}_3 + 4\text{SO}_3 = 3\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{B}_2\text{O}_3.\text{SO}_3$ (Gustavson, B. 6. 9). Ferner durch Zerlegung von $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ bei 170 bis 180° während 12 bis 14 Stunden nach: $2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (Behrend, B. 8. 1004).

Durch Einleiten von Cl in eine flüss. Mischung von Kampher und SO_2 bildet sich nach Schulze (J. pr. 23. 351) SO_2Cl_2 ; der Kampher bleibt hierbei fast unverändert und durch abwechselndes Einleiten von SO_2 und Cl_2 können beliebige Mengen SO_2Cl_2 dargestellt werden.

Die von Williamson (A. 92. 242) und von Schiff (A. 102. 111) angegebene Methode, SO_2Cl_2 durch PCl_5 aus SO_3 darzustellen, liefert kein SO_2Cl_2 , sondern nach Michaelis (Jen. Ztschrft. f. Med. u. Nat. 6. 235 und 292) nur Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Ebenso ist die Angabe von Carius (A. 106. 291), dass es nach: $\text{PbSO}_4 + 2\text{PCl}_5 = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{POCl}_3 + \text{PbCl}_2$ entstehen soll, wie auch die Angabe Odling's (Handb. der Chem. 1. 169), dass es sich durch POCl_3 aus PbSO_4 darstellen lasse, falsch (Michaelis l. c.).

Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüss. SG. 1,661 bei 21° ; Sied. $70,5^\circ$ (Behrend, J. pr. [2] 15. 23). Sied. nach Regnault bei 77° ; nach Gustavson 70 bis 71° ; nach Clausnizer (B. 11. 2010) 72 bis 73° ; nach Ogier (C. r. 94. 82) $69,9^\circ$. D. nach Regnault = 4,6633; nach Behrend 4,751; nach Heumann und Köchlin (B. 1883. 602) 4,5 im Anilindampf, 2,36 im Schwefeldampf, ber. 4,677.

Bildungswärme nach Ogier (l. c.) für $(\text{S}, \text{O}_2, \text{Cl}_2) = +82,54 \text{ Cal.}$

Verdampfungswärme für 1 g = 52,4 Cal.; spez. Wärme zwischen 15° und $63^\circ = 0,233$.

Mit H_2O zerfällt es in H_2SO_4 und 2HCl , indem intermediär $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ entsteht; durch PCl_5 in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen nach: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3 + \text{Cl}_2$; mit PCl_3 entstehen SOCl_2 und POCl_3 nach: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{PCl}_3 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$; durch eine glühende Röhre geleitet gibt es geradeauf SO_2 und Cl_2 (Heumann und Köchlin l. c.); amorpher P gibt damit PCl_3 und SO_2 ; As und Sb geben AsCl_3 und SbCl_3 (Heumann und Köchlin l. c.). Mit Alk. gibt es Chlorsulfosäure, Ae. oder Schwefelsäureester, je nach der Menge der

auf einander wirkenden Substanzen (Behrend, B. 1876. 1334). Mit NH_3 entstehen NH_4Cl und Sulfamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ (Regnault); auf organische Substanzen wirkt es heftig ein.

Die Konstitution ist $\text{Cl}-\overset{\text{II}}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$ oder $\overset{\text{VI}}{\text{S}}=\overset{\text{O}}{\text{O}}_2$
 —Cl

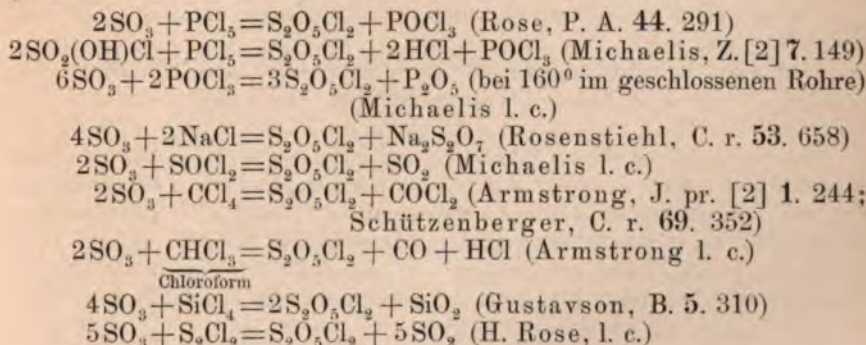
Chlorid der Dischwefelsäure.

Pyrosulfurylchlorid.

Pyroschwefelsäurechlorid, Schwefelsäureoxychlorid.

$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$; Konstitutionsformel: $\overset{\text{—Cl}}{\text{SO}_2}=\text{O}$; MG. 214,50; 100 Thle. enthalten
 29,92 S; 37,20 O; 32,98 Cl.

Die Darstellung kann nach einer grossen Zahl von Reaktionen geschehen; es entsteht aus:



Bei allen diesen Methoden werden die gebildeten Produkte durch fraktionirte Dest. von einander getrennt und dadurch $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ gereinigt.

Farblose, an der Luft rauchende Flüss.; SG. 1,819 bei 18° ; Sied. 146° (korr.) Michaelis (l. c.). Niedriger wurde der Sied. gefunden von Rose (l. c.) zu 145° , Rosenstiehl (C. r. 53. 658) zu 145 bis 150° , Ogier (C. r. 94. 82) zu $140,5^\circ$.

Die D. wurde gefunden von Konovaloff (C. r. 95. 1284) mit einem Präparat von Sied. 153° bei 752 mm, SG. = 1,872 bei 0° nach V. Meyer's Methode im Anilindampfe = 7,31 (Mittel), in Dinitrobenzoldampf = 7,27; berechnet = 7,43.

Die gegentheiligen zu niederen Ziffern von Rose (l. c.) = 4,329 bis 4,586, Rosenstiehl 3,76, Ogier (l. c. 94. 217) = 3,76 sind nach Konovaloff auf eine Verunreinigung mit $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, dessen D. durch Dissociation = 2,3 ist, zurückzuführen, und wird dies dadurch wahrscheinlich, dass absichtlich mit $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ vermischtes $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ Zahlen für Sied. und D. gibt, die auffallend mit den irrigen Zahlen der ge-

nannten Forscher übereinstimmen (vergl. Ogier, C. r. 96. 66 und Konovaloff, ib. 1059).

Die Bildungswärme für gasförmiges $S_2O_3Cl_2$ fand Ogier (C. r. 94. 82) $= +73,1$ Cal.; die spez. Wärme für $+15^0$ bis $+130^0 = 0,258$; die Verdampfungswärme $= 6,58$ Cal. für 1 Aeq.

Zieht an feuchter Luft H_2O an und giebt $SO_2(OH)Cl$ (Billitz und Heumann; B. 1183. 485); mit H_2O zerfällt es ganz ruhig in H_2SO_4 und HCl (Unterschied von $SO_2(OH)Cl$ (Michaelis) zerfällt in höherer T. in SO_3 , SO_2 und Cl_2 ; mit Schwefelblumen giebt es S_2Cl_2 mit amorphem P PCl_3 (Billitz und Heumann); mit Sb SO_3 , SO_2 , $SbCl_3$; mit PCl_5 in der Wärme, mit PCl_3 schon in der Kälte SO_2 , $POCl_3$ und PCl_5 (Michaelis); mit Chromaten CrO_2Cl_2 (Rosenstiehl).

Schwefel und Brom.

Es ist nur die dem S_2Cl_2 analoge Verbindung mit Sicherheit bekannt.

Einfach-Bromschwefel.

Schwefelmonobromid, Schwefelbromür.

S_2Br_2 ; Konstitutionsformel: $Br-S-S-Br$; MG. 223,48;
100 Thle. enthalten 28,62 S, 71,38 Br.

Wird erhalten durch Eintragen von der der Formel entsprechenden Menge S in Br, wobei geringe Wärmeentwicklung eintritt. Tiefrothe Flüss., die bei 60^0 zu sieden beginnt; zwischen 190^0 und 220^0 geht bei der Dest. etwa die Hälfte über, und diese besteht der Analyse zufolge (gef. 70,39 Br, ber. 71,38) aus nahezu reinem S_2Br_2 (Muir, Soc. [2] 13. 845). Den Sied. fand Michaelis (Jenaische Zeitschr. 6. 297) zu 210^0 bis 220^0 . SG. 2,629 (Hannay, Soc. [2], 11. 823).

Die Bildungswärme für S_2 fest + Br_2 Gas $= S_2Br_2$ flüss. $= +5$ Cal., für S_2 fest + Br_2 flüss. $= +1$ Cal., für S_2 fest + Br_2 fest $= +0,9$ Cal. (Ogier, C. r. 92. 922).

Mit H_2O , in dem er untersinkt, zersetzt er sich allmählich in SO_2 , S und HBr ; mit NH_3 giebt er nicht N_2S_2 , sondern S, N und NH_4Br . In der Wärme löst S_2Br_2 erhebliche Mengen S, der beim Abkühlen auskrystallisirt.

Tetrabromschwefel.

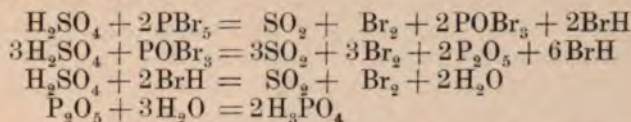
Michaelis (Z. [2], 7. 185) nimmt an, dass bei der Einwirkung von Chlorbromphosphor auf SO_2 vorübergehend SBr_4 entsteht nach: $SO_2 + 2PBr_2Cl_3 = 2POCl_2 + SBr_4$, dieser aber zerfällt nach: $2SBr_4 = S_2Br_2 + 3Br_2$.

Durch überschüssiges Br konnte Muir (l. c.) aus S_2Br_2 kein Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Das Bromid der H_2SO_3 , $SOBr_2$ Thionylbromür, ist nicht bekannt.

Bromide der Schwefelsäure.

$\text{SO}_2(\text{OH})\text{Br}$ existirt, wie es scheint, nicht. Clausnizer (B. 11. 2012) hat speziell nachgewiesen, dass nach: $\text{SO}_3 + 2\text{BrH} = \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ebensowenig $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Br}$ erhalten wird, als durch Einwirkung von PBr_5 auf H_2SO_4 ; es ergeben sich vielmehr folgende Reaktionen:



Ein von Odling und Abel (Soc. 7. 2) aus Br und SO_2 erhaltenes weisses, flüchtiges kryst. Produkt konnte von Sestini (Bl. 10. 226), Melsens (C. r. 76. 92), Michaelis (Lehrb. 5. Aufl. 1. 733) nicht erhalten werden.

Auch ein Sulfurylbromid SO_2Br_2 ist bis jetzt nicht erhalten worden.

Schwefel und Jod.

Es sind drei Verbindungen S_3J_2 , S_2J_2 und SJ_6 bekannt.

Schwefelsubjodür.



Entsteht nach Grosourdi (J. ch. méd. 9. 425) bei Einwirkung von H_2S auf eine verd. wässrige Lsg. von Jodtrichlorid-Chlorkalium nach: $2\text{JCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HCl} + \text{S}_3\text{J}_2$. Zinnoberrothe Fällung, die eine schwarze zähe Masse liefert, schmilzt etwas über 60° , verliert an der Luft J , wird auch durch wässrige Lsg. von KJ zum Theil zersetzt.

Einfach-Jodschwefel.

S_2J_2 ; Konstitutionsformel $\text{J}-\text{S}-\text{S}-\text{J}$; MG. 317,04; 100 Thle. enthalten 20,18 S, 79,82 J.

Beim Zusammenschmelzen von J und S entsteht eine graue, kryst. Masse, die an der Luft J verliert (Gay-Lussac, A. ch. 88. 319); beim langsamen Erstarren erhält man nach Sestini (Rep. chim. appl. 5. 401) zwei verschiedene Substanzen, von denen die spez. leichtere ärmer an J ist; durch Alk. wird alles J entzogen, somit liegen nur Mischungen von J und S vor.

S_2J_2 ist von Guthrie (Soc. 14. 57) durch Umsetzung von S_2Cl_2 mit Jodäthyl erhalten worden; nach der Verflüchtigung des gebildeten $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bleibt S_2J_2 in glänzenden Kryst. zurück.

Menke (Ch. N. 39. 19) will denselben Körper durch Einwirkung von SO_2 auf Alkalijodide bei Gegenwart von HJ nach: $2\text{SO}_2 + 8\text{HJ} = \text{S}_2\text{J}_2 + 3\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben.

Das Sulfur jodatum der Pharmakopöen wird aus 1 S und 4 J bereitet.

Schwefelhexajodid.

Bildet sich nach vom Rath (P. A. 110. 116) beim Verdunsten einer Lsg. von J und S in CS_2 ; ist J im Ueberschuss, so kryst. es zuerst aus. Grauschwarze Kryst., ähnlich denen von J; an der Luft oder durch Behandeln mit Alk. oder KOH wird alles J entzogen und S bleibt in der Form der ursprünglichen Kryst. zurück.

Jodide der Schwefelsäure.

Eine von Zinno (N. Rep. Pharm. 20, 449) angeblich dargestellte Jodschwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{J}_2$ existirt nach Michaelis und Köthe (B. 6. 999) nicht. Das nach Pelouze und Fremy aus PbSO_4 und J durch Dest. angeblich entstehende Sulfuryljodid SO_2J_2 ist nicht bestätigt worden.

Schwefel und Fluor.

Durch Einwirkung von S auf geschmolzenes AgFl hat Gore (Ch. N, 24. 291) neben Ag_2S einen farblosen schweren Dampf, der bei 0° nicht kondensirbar ist, Glas angreift, an der Luft stark raucht, erhalten; er soll Fluorschwefel sein; seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Fluoride der H_2SO_4 sind nicht bekannt.

von Sommaruga.

Selen.

Se; AG. 78,87; MG. in niedrigeren T. grösser als Se_2 ;
in hohen T. entsprechend Se_2 .

Geschichtliches. Von Berzelius (P. A. 7. 242 und 8. 423) 1817 im Schlamm der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik in Gripsholm entdeckt; da es dem früher entdeckten Te ähnlich, oft sein Begleiter ist, nannte er es Selen, von $\sigma\epsilon\lambda\eta\gamma\eta$ Mond, dem Begleiter der Erde Tellus.

Vorkommen. Se findet sich nirgends auf der Erde in grösserer Menge. Als mehr oder weniger seltene Selen-Mineralien sind zu nennen: gediegen Se von Culebras in Mexico (Del Rio); Schwefelselen von der Insel Vulcano (Strohmeyer) und vom Kilauea auf Hawai (Dana); Selenblei, Clausthalit PbSe ; Selenkupfer Cu_2Se ; Selensilber Ag_2Se ; Selenquecksilber, Tiemannit HgSe ; Selenquecksilberblei, Lerbachit (Hg , Pb) Se ; Selenkupfersilber, Eukairit Cu_2Se , Ag_2Se ; Selenbleikupfer, Zorgit ohne konstante Formel; Onofrit $\text{HgSe} \cdot 4\text{HgS}$. Fundorte Clausthal, Lerbach, Zorge und Tilkerode am Harz; Skrikerum in Schweden für Eukairit und Selenkupfer; in neuerer Zeit sind Clausthalit in der Argentinischen Republik und Selenwismutglanz in Mexico in etwas grösserer Menge gefunden worden; ebenso Zorgit in La Plata (Bilaudot, Ch. N. 46. 60).

Darstellung. Zur Gewinnung des Se dienen praktisch nur die ausserordentlich geringen Spuren von Se-Verbindungen, die im Eisenkies FeS_2 , Kupferkies, der Zinkblende vorkommen, und kann nur an den Orten eine Gewinnung von Se stattfinden, an denen eine Konzentration dieser Spuren in einem Fabrikbetriebe erfolgt. Vor allen andern Prozessen ist hierzu die Gewinnung von H_2SO_4 aus Kiesen geeignet, da die beim Verbrennen der Kiese gebildete Selenige Säure durch das SO_2 zu Se reduziert wird und dieses im Bleikammerschlamm, insbesondere der sogen. Vorkammer, sich allmählich so weit ansammelt, dass die Gewinnung des Se überhaupt möglich wird. Auch der Flugstaub der Mannsfelder Hütte, der aus den Röstöfen für die schwefelhaltigen Erze mit den Röstgasen weggeführt und entsprechend kondensiert wird, findet zur Darstellung von Se Verwendung. Die in der kaiserlichen japanischen Fabrik in Ozaka gewonnene H_2SO_4 ist so weit selen-

haltig, dass Divers (Ch. N. 44. 229) eine Gewinnung daraus für möglich hält. Spuren von Se hat Violette (C. r. 70. 729) auch in chilemischem Cu nachgewiesen.

Der Bleikammerschlamm enthält S, Se, As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 mitunter auch Hg, ausserdem mechanisch mitgerissene Partikelchen der gerösteten Kiese; er wird zunächst durch Waschen mit H_2O von allem Löslichen befreit, das Se sodann in Lsg. gebracht. Dies gelingt auf nassem Wege durch Behandlung mit HNO_3 und HCl (Berzelius, Otto, Liebe, A. P. [2] 101. 150) oder mit H_2SO_4 und HNO_3 , auch KClO_3 (Wöhler, prakt. Uebungen in der chem. Analyse, Göttingen 1853), nach beiden Methoden bildet sich H_2SeO_3 ; durch Erwärmen mit konz. Lsg. von Na_2SO_3 unter Bildung von selenoschwefelsaurem Natrium Na_2SSeO_3 (Böttger, J. pr. 94. 439); durch Erwärmen mit KOH , wobei jedoch das als Selenmetall vorhandene Se nicht gelöst wird (Berzelius, P. A. 8. 423). Auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen des trockenen Flugstaubes oder Kammerschlammes mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 , wobei Selenmetall und Selenit entsteht (Böttger, A. P. [2] 90. 298); durch Erhitzen im Cl-Strome und Auffangen des SeCl_4 in H_2O (Rose); durch Erhitzen von Selen Schlamm mit der achtfachen Menge von MnO_2 , wobei theils SeO_2 , theils Se als solches durch Sublimation erhalten wird (Magnus, P. A. 20. 165). Alle diese Methoden sind von Pettersson (B. 6. 1466) als ungenügend befunden worden, da sie bei Weitem nicht alles vorhandene Se gewinnen lassen.

Erw. man nach Petterson den ausgewaschenen Schlamm mit ziemlich konz. Cyankaliumlsg., so geht so gut wie alles Se als KSe(CN) in Lsg. Nilson (B. 7. 1719) hält diese Methode für die beste und empfiehlt folgendes Verfahren. Der ausgewaschene Schlamm wird mit Lsg. von KCN bei 80 bis 100° digerirt, bis die rothe Farbe desselben in reines Grau übergeht; für 2 Thle. KCN erhält man 1 Thl. Se in Lsg.; die Lsg. wird filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und die selenhaltige Lsg. mit HCl versetzt; das gefällte Se enthält nur Spuren von Cu, Fe, mitunter auch Hg. Durch Ueberführen in SeO_2 , Sublimation, Fällen des Se mit SO_2 , wird es von allen Verunreinigungen befreit. Kienlen (Bl. 37. 440) empfiehlt, den Schlamm in H_2O vertheilt mit Cl zu behandeln, wobei SeCl_4 und durch Umsetzung mit H_2O H_2SeO_3 , weiterhin H_2SeO_4 neben HCl entsteht; die stark gefärbten Flüss. werden filtrirt, mit HCl aufgeköcht und Se mit NaHSO_3 gefällt; der aus karmoisinrothen Flocken bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und mit Dampf aufgeköcht, wodurch er in eine graue schwammige Masse übergeht, die nach dem Trocknen geschmolzen und in Formen gegossen wird. In einem mit Rio-Tinto-Kiesen betriebenen Kammer-systeme hat Bornträger (D. 248. 505) auf die Weise Se gewonnen, dass er auf den Gloverthurm längere Zeit nur H_2SO_4 statt Nitrose laufen liess. Die Gloverssäure wird infolge von ausgeschiedenem Se trübe, roth und durch Klärenlassen erhält man einen Schlamm, der bei 100° getrocknet ca. 12,6% Se enthält, welches durch Sublimiren in Rothglut bei Luftabschluss und nachheriges Behandeln mit NaOH von H_3AsO_3 und H_2SeO_3 befreit, ganz rein erhalten wurde.

Wird nach einem der andern Verfahren gearbeitet, so wird Se aus H_2SeO_3 oder K_2SeO_4 durch SO_2 , aus selenoschwefelsaurem Salz

durch HCl gefällt; dasselbe gilt natürlich auch für die Aufarbeitung von Selenmineralien.

Eigenschaften. Wie S ist auch Se in mehreren allotropen Modifikationen bekannt; nach ihrem Verhalten zu CS_2 hat man lösl. Se und unlösl. Se zu unterscheiden.

a) in CS_2 lösl. Se. Als amorpher pulveriger Niederschlag erhalten durch Füllen von H_2SeO_3 mit SO_2 , Zn, Fe (Berzelius), SnCl_2 (Hittorf, P. A. 84. 214), H_3PO_3 (Rose) in der Kälte; durch Füllen einer Lsg. von Se in konz. H_2SO_4 mit H_2O (Magnus, P. A. 20. 165; durch Zersetzen von K_2SSeO_3 mit HCl (Rathke; J. pr. 108. 235), von KSe(CN) mit Säuren (Pettersson, l. c.); bei der Oxydation von H_2Se an der Luft (Hittorf), bei der Elektrolyse desselben (Berthelot). Scharlachrothes Pulver, durch Erwärmen unter H_2O zuerst dunkelroth, dann rothschwarz werdend (Berzelius); durch Erhitzen mit Wasserdampf gibt es eine graue Masse von viel geringerem Vol., als ursprünglich (Otto, Kienlen, Bl. 37. 440). SG. des rothen Se 4,259 (Mittel), des schwarz gewordenen 4,250 bis 4,277 (Schaffgotsch, J. pr. 43. 308, P. A. 90. 66). Schmilzt in höherer T. gibt bei raschem Erkalten (Berzelius, Hittorf) oder beim Eingiessen in H_2O (Rathke) sogen. glasiges amorphes Se. Dieses ist spröde, dabei weich, leicht zu pulvern, metallglänzend, von muscheligem Bruche, bleigrauer Farbe, in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend (Berzelius). SG. 4,282 bei 20° (Schaffgotsch), 4,3 bis 4,32 (Berzelius), 4,28 (Rathke). Wird beim Erwärmen weich, wenig über 100° flüss., bleibt nach dem Abkühlen lange weich, lässt sich in Fäden ziehen (Berzelius); erweicht schon zwischen 40 und 50° (Bettendorf und Wüllner, P. A. 133. 309), zeigt keinen bestimmten S. (Sacc., A. ch. [3] 21. 120); bei 125 bis 130° halbflüss., erstarrt erst unter 50° (Hittorf); erweicht bei 60° , ist erst bei 250° vollkommen flüss. (Draper und Moss, Ch. N. 33. 1).

Schlechter Leiter der Wärme, Nichtleiter der Elektrizität (Berzelius); durch Uebergang in körniges Se wird es zum Leiter (Draper und Moss, l. c.); durch Reiben wird es selbst elektrisch (Berzelius, Bonsdorff); bei gewöhnlicher T. bleibt es jahrelang unverändert, wird nicht kryst. (Hittorf, Mitscherlich); durch Erhitzen erfolgt am schnellsten zwischen 125° und 180° Uebergang in die kryst. körnige, in CS_2 unlösl. Modifikation (Regnault, A. ch. 46. 281). Ausdehnungskoeffizient bei $40^\circ = 0,00003680$ (Fizeau, C. r. 68. 1125); spez. Wärme bei gewöhnlicher T. = 0,0746; Atomwärme = 5,92 (Regnault).

Kryst. Se. In CS_2 ist amorphes Se lösl.; 1000 Thle. lösen 1 Thl. bei $46,6^\circ$, 0,16 Thl. bei 0° (Mitscherlich, A. B. 1855. 409); aus der heissen Lsg. kryst. dünne durchsichtige rothe Blättchen oder undurchsichtige fast schwarze Körner, die früher für rhombisch (Mitscherlich) galten, nach Muthmann (Ztschr. für Kryst. 17. 336) jedoch monoklin sind; ebenso monoklin, aber von anderem Typus sind die Kryst., die aus kalt gesättigten Lsgn. in CS_2 erhalten werden; sie sind jedoch nicht roth, sondern orangeroth mit halbmatalischem Glanze. Eine dritte krystallographisch verschiedene Modifikation entsteht bei mehr als 130° stets, bei gewöhnlicher T. bisweilen. Dies Se ist metallisch.

kryst. hexagonal und ist mit Te. isomorph; dieser Modifikation dürfte der bei hoher T. mitunter erhaltene sogen. schwarze Schwefel entsprechen. Hienach ist Se ebenso wie S polymorph.

SG. des kryst. Se 4,46 bis 4,509 bei 15° (Mitscherlich); beim Erhitzen auf 200° schmilzt es und erstarrt rasch abgekühlt zu glasigem Se; bei längerem Verweilen in T. über 100° geht es wie das glasige in die in CS₂ unlösl. Modifikation über.

b) in CS₂ unlösl. Se entsteht durch langsames Erstarren von geschmolzenem amorphem Se, durch Oxydation von Seleniden in wässriger Lsg. durch den O der Luft. Das nach erster Methode erhaltene ist bleigrau, körnig, von mattem Bruche (Berzelius), bläulich-grau, metallglänzend, von körnigem Bruch, etwas hämmerbar (Regnault); fast schwarz, als Pulver grau (Mitscherlich). SG. 4,796 bis 4,805 bei 20° (Schaffgotsch), 4,797 bei 20° (Bettendorf und Wüllner). Das aus Seleniden erhaltene bildet mikroskopische Kryst. (Hittorf, Mitscherlich, Rathke); vielleicht quadratisch (Berzelius), vielleicht rhombisch (Fröbel, P. A. 49. 590). SG. 4,808 bei 15° (Hittorf), 4,760 bis 4,788 bei 15° (Mitscherlich).

Diese von Schaffgotsch körniges, von Regnault metallisches, von Rathke schwarzes Se genannte Modifikation wäre nach Rammelsberg (B. 7. 669) in zwei Modifikationen zu trennen, und zwar körniges Se, grau, SG. 4,4 bis 4,5 und blätteriges, fast schwarz, SG. 4,8. Das blätterige scheidet sich an der Luft aus einer Lsg. von K₂Se aus und wäre durch sein SG. von der andern in CS₂ unlösl. Art zu unterscheiden. Das in CS₂ lösl. amorphe und kryst. Se gehen beide bei 90 bis 100° in das körnige, in CS₂ unlösl. über; das kryst. lösl. und beide in CS₂ unlösl. Modifikationen geben durch Schmelzen und rasches Abkühlen die in CS₂ lösl. amorphe Modifikation.

Schmilzt, ohne zu erweichen, bei 217° (Hittorf).

Der Ausdehnungskoeffizient des kryst. Se ist nach Spring (Bl. de l'acad. Roy. de Belg. [3], 2. 88)

	bei 20°	40°	60°	80°	100°
$\beta \cdot 10^{-7}$	1478	1635	1743	1857	1981

für gepulverte Kryst. nach dem Komprimiren bei 6000 Atm., wodurch die Hohlräume vermieden werden

	bei 20°	40°	60°	80°	100°
$\beta \cdot 10^{-7}$	1307	1539	1644	1803	1751

Die spez. Wärme = 5,92 bis 6,05 (Regnault).

Die Umwandlungswärme von glasigem in kryst. Se = + 2,79 Cal. (Favre, C. r. 103, 53).

Eine ganz besondere Modifikation des Se hat Schulze (J. pr. [2], 32. 390) unter dem Namen colloidales in H₂O lösl. Se beschrieben. Durch gasförmiges SO₂ aus Lsgn. von SeO₂ gefälltes Se ist durch geraume Zeit in H₂O lösl.; werden Lsgn. von SO₂ und SeO₂ in dem für die Reduktion erforderlichen Verhältnisse gemischt, so tritt Farbenveränderung von Gelb in Rothgelb, Gelbroth und Blutroth sehr rasch ein und aus der undurchsichtig werdenden Flüss. scheidet sich ein dunkelrother Niederschlag aus, der das in H₂O lösl. Se ist, und bei genügender Menge von H₂O desshalb überhaupt nicht entsteht; die Löslichkeit bleibt

einige Zeit bestehen, dann erfolgt Bildung von unlösl. Se, bei Einwirkung des Lichtes schneller als im Dunkeln; beim Verdunsten einer Lsg. von solchem Se bleibt es als rother Firniss, beim Eindampfen auf dem Wasserbade als gewöhnliches eisengraues Se zurück.

Ueber das Vermögen, den elektrischen Strom zu leiten, liegt eine Reihe von Arbeiten vor, die auch mit den allotropen Modifikationen des Se in nahem Zusammenhange stehen. So wie Hittorf (l. c.) fanden Draper und Moss (Ch. N. 33. 1), dass glasartiges Se ein vollkommener Nichtleiter der Elektrizität ist; dass es aber durch seine Umwandlung in körniges Se zum Leiter wird. Der Widerstand vermindert sich mit steigender T. bis ca. 217° ; von da ab wächst er wieder beträchtlich bis 250° , um dann neuerdings abzunehmen. Ausser diesem körnigen Se gibt es noch eine äusserlich nicht zu unterscheidende Modifikation, die ein Nichtleiter ist, durch Einwirkung des Lichtes auch nicht verändert wird. Dass Belichtung eine Verminderung des Leitungswiderstandes zur Folge hat, hat Sale (Lond. R. Soc. Proc. 21. 283) bewiesen; doch ist dies nach Smith (B. 7. 204) keine Licht-, sondern eine Wärmewirkung. Dem entgegen hat Siemens (P. A. 156. 334) nachgewiesen, dass das durch Erhitzen erhaltene kryst. Se thatsächlich durch Lichtstrahlen, nicht durch Wärmestrahlen beeinflusst wird; ferner (P. A. 159. 117) dass das höhere Leitungsvermögen des kryst. Se keine konstante Eigenschaft desselben ist, sondern dass längere Zeit auf 200° erh. Se gleich den Metallen, bei abnehmender T. besser leitet, und dass dieser metallische Zustand bei und nach der Abkühlung langsam wieder aufhört. Nach Adams (P. A. 159. 629) ist die Verminderung des Leitungswiderstandes direct proportional der Wurzel aus der Leuchtkraft der Lichtquelle.

Den Sied. fanden Carnelly und Williams (Ch. N. 39. 286) zu 676 bis 683° , Troost (C. r. 94. 1508) bei ca. 760 mm zu 665° . Der Dampf riecht nach Rettig, ist dunkler gelb als Cl, lichter als Schwefeldampf (Berzelius).

Die D. des Se ist bei $860^{\circ} = 7,67$, $1040^{\circ} = 6,37$, $1420^{\circ} = 5,68$; für Se_2 ber. $5,47$ (Deville und Troost, C. r. 56. 891).

Ueber das Spectrum des Se liegen Angaben von Plücker und Hittorf (J. 1864. 111), Salet (A. ch. [4], 28. 47), Werther (J. pr. 88. 180), Ditte (C. r. 73. 623), Ciamician (Wien. Anz. 1880. 138) vor.

Seinem chemischen Charakter nach gleicht Se dem S. Rathke (A. 152. 181) vergleicht die drei Modifikationen des Se mit den analogen des S und stellt als sich entsprechend zusammen:

rhombischer S	. SG. 2,07	schwarzes Se	. . SG. 4,76—4,80
monokliner S	. . 1,96	aus CS_2 kryst. Se	. . 4,46—4,51
in CS_2 unlösl. S	. . 1,91—1,96	amorphes rothes Se	. . 4,26—4,28

Hienach sollte schwarzes Se, dem rhomb. S analog, durch Lösen kryst. erhalten werden können: CS_2 , S_2Cl_2 und Aethylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ lösen zwar das rothe, aber nicht das schwarze Se; Se_2Cl_2 löst auch das schwarze Se, liefert aber keine Kryst., sondern traubige Massen; ein Versuch mit Aethylselenid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden, doch wurde die Löslichkeit des schwarzen Se wenigstens constatirt.

Se verbindet sich sowohl mit Metallen wie Nichtmetallen. In konz.

H_2SO_4 löst es sich mit grüner Farbe, H_2O fällt aus der Lsg. Se (Magnus, P. A. 10. 491 und 14. 328); wird die Lsg. erw., so schwindet die grüne Farbe, es entweicht SO_2 , und H_2O fällt kein Se; wohl aber geschieht dies durch Zinnchlorür. Die entfärbte Lsg. enthält somit selenige Säure (Fischer, P. A. 12. 153; Gmelin, Hilger, A. 171. 211).

Se ist zwei- und vierwerthig; org. Verbindungen, die nur von Se abzuleiten sind, hat Pieverling (B. 9. 1469) dargestellt.

Das AG. wurde von Berzelius zu 79,32 und 79,48, von Sacc (A. ch. [3], 21. 119) zu 78,0 bis 79,2, von Dumas (A. ch. [3], 55. 186) zu 79,46 im Mittel, von Erdmann und Marchand (J. pr. 55. 193) zu 78,81 im Mittel, von Peterson und Ekman (B. 9. 1210) zu 79,01 und 79,08 gefunden.

Erkennung. Aus Lsgn., die Se als selenige Säure oder deren Salze enthalten, wird durch H_2S ein Se und S enthaltender Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (vergl. Schwefelverbindung des Se) erhalten, der in Schwefelammonium lösl. ist, wodurch sich Se von den Metallen der Kupfergruppe trennen lässt. Aus Seleniten fällt SO_2 amorphes rothes Se, aus Seleniden wird mit HCl oder H_2SO_4 H_2Se entwickelt, der in H_2O geleitet durch den O der Luft in H_2O und sich abscheidendes Se zersetzt wird.

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

H_2Se ; Konstitutionsformel $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$; MG. 80,87;
100 Thle. enthalten 97,53 Se, 2,47 H.

Geschichtliches. Durch Berzelius 1817 entdeckt (Schw. 23. 309 und 430; 34. 79; P. A. 7. 242; 8. 423). Weitere Beobachtungen über seine Bildung rühren von Corenwinder (A. ch. [3], 34. 77), Wöhler und Uelsmann (A. 116. 122), Hautefeuille (Bl. [2], 7. 198) her.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt, wenn Se in Dampfform mit H gemischt über auf 400° erhitzten Bimsstein geleitet wird (Corenwinder l. c.), durch Erhitzen von Se in einem langsamen Strome trockenen H bis zum Vergasen (Wöhler und Uelsmann l. c.), auch durch Erhitzen von Se und H im zugeschmolzenen Rohre auf 440° (Hautefeuille l. c.). Nach Ditte (C. r. 74. 980) ist die Menge des gebildeten H_2Se von der T. abhängig; bei 250° beginnt die Bildung, wächst bis 520° , um von da bis 700° abzunehmen. Nach Januario (G. 10. 46) tritt bei 350° noch keine Vereinigung von H und Se ein; erst beim Sied. des Se. ist sie nachweisbar. Nach Hautefeuille (C. r. 68. 1554) zersetzt rothes, wie schwarzes Se HJ unter Abscheidung von J und Bildung von H_2Se . Aus Selenmetallen (K_2Se , FeSe) erhielt schon Berzelius, wie aus Sul-

fiden H_2S , durch Zersetzung mit Säuren H_2Se . Besser noch eignet sich nach Berzelius die Zersetzung von Selenphosphor mit H_2O , die sich vollzieht nach: $\text{P}_2\text{Se}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_3\text{H} + 5\text{H}_2\text{Se}$. Auch Alk. kann hiezu benutzt werden (Bogen).

Aus organischen Substanzen lässt sich, analog wie H_2S , H_2Se darstellen, wenn man Se mit Kolophonium erhitzt (Etard und Moissan, Bl. [2] 34. 69).

Farbloses Gas, im Geruche ähnlich dem H_2S , weiterhin aber stechend wie Cl; es ist giftig, mehr noch als H_2S , brennbar, gibt H_2O und SeO_2 bei O im Ueberschuss, H_2O und Se, wenn es an O mangelt; an einem mit heisser rauchender NHO_3 befeuchteten Glasstabe entzündet sich das Gas (Hofmann, B. 3. 658).

In höherer T. tritt Dissociation ein; sie beginnt schon bei 150° , bei 270° ist sie merklich, bei 520° beträgt sie ein Minimum, um in noch höherer T. wieder stärker zu werden (Ditte, C. r. 74. 980. Bei 440° tritt bis 47% Zerfall ein (Beketoff, B. 4. 933). Durch elektrische Entladungen erfolgt Zerfall nach: $8\text{H}_2\text{Se} = 7\text{H}_2 + \text{H}_2\text{Se} + \text{Se}(8-x)$ (Berthelot, C. r. 82. 1360).

Durch Hg erfolgt bei gewöhnlicher T. wenn auch sehr langsam, doch vollständige Zerlegung unter Bildung von $\text{HgSe} + \text{H}_2$; bei H_2S ist hiezu eine T. von 550° erforderlich, und erklärt sich dies aus dem thermischen Verhalten der beiden Elemente. Während die Bildung von H_2S exothermisch ist, ist die von H_2Se endothermisch. Fabre (C. r. 103. 131) findet die Bildungswärme für H_2Se aus glasigem Se im Mittel = $-9,44$ Cal.

H_2O absorbiert H_2Se reichlich, mehr als H_2S ; die Lsg. reagiert schwach sauer, zersetzt sich an der Luft durch Oxydation und scheidet Se in rothen Flocken aus. J gibt HJ und Se; wenn im Ueberschusse vorhanden, verbindet es sich mit Se (Hautefeuille).

H_2Se gleicht völlig dem H_2S , gibt wie dieser Salze, Selenide. Diese entstehen auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Metallen mit Se oder durch Erhitzen derselben im Selendampf, Reduktion von Metalloxyden mit H_2Se , aus Metallchloriden mit Se oder H_2Se , durch Erhitzen von Seleniten oder Seleniaten mit H oder Kohle; auf nassem Wege durch Einwirkung von H_2Se auf die Lsgn. von Metallsalzen. Die auf letzterem Wege von Reeb (J. pharm. [4] 9. 173) erhaltenen Selenide von As, Sb, Sn, Zn, Pb, Cu, Ag, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, U, Au, Pt gleichen bezüglich ihrer Löslichkeit den entsprechenden Sulfiden. HCl und H_2SO_4 entwickeln aus Seleniden H_2Se , HNO_3

oxydirt sie zu RSeO_3 ; schmelzende Alkalien und Alkalicarbonate geben lösl. Selenide und Selenite.

Selen und Sauerstoff.

Von Sauerstoffverbindungen des Se kennt man nur

Oxyde:

Selendioxyd SeO_2

Säuren:

Selenige Säure H_2SeO_3

Selensäure H_2SeO_4

ausserdem vielleicht ein Selenoxyd SeO , dem Berzelius den Rettig-geruch des verbrennenden Se zuschreibt.

Gleichzeitig Se, S und O enthaltende Verbindungen sind, gewissen Schwefelverbindungen entsprechend, bekannt:

Selenschwefeltrioxyd	SeSO_3	entsprechend	S_2O_3
Selenoschwefelsäure	H_2SeSO_3	"	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Selentrithionsäure	$\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$	"	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$

Selenoxyd.

Entsteht angeblich beim Verbrennen von Se in Luft oder O, beim Erhitzen von Se mit SeO_2 , auch bei der Einwirkung von HNO_3 und HCl auf sog. Schwefelselen (Berzelius l. c.) Sacc (A. ch. [3] 21. 119) konnte den Körper nicht erhalten und vermuthet, dass der Geruch des verbrennenden Se nicht von diesem Oxyde, sondern von einer Spur H_2Se herrühre, die dabei entsteht.

Nach Berzelius farbloses Gas von durchdringendem Rettig-geruche, ohne Reaktion auf Lackmus, in H_2O unlöslich, demselben den Geruch, aber keinen Geschmack verleihend. Die wässrige Lsg. wird von H_2S nicht gefällt.

Selendioxyd.

Selenigsäureanhydrid.

SeO_2 ; Konstitutionsformel $\text{Se} \begin{smallmatrix} \text{II} & \text{O} \\ \text{—} & \text{—} \\ & \text{O} \end{smallmatrix} >$ oder $\text{Se} \begin{smallmatrix} \text{IV} & \text{=O} \\ & \text{=O} \end{smallmatrix}$; MG. 110,79;
100 Thle. enthalten 71,19 Se, 28,81 O.

Geschichtliches. Wurde von Berzelius (l. c.) durch Verbrennen von Se in Luft oder O zuerst erhalten.

Entstehung und Darstellung. Bildet sich beim Verbrennen von Se in O, wobei sich eine weisse, bläulich-grün gesäumte Flamme zeigt; bei der Oxydation von Se mit HNO_3 , auch mit Königswasser, bildet sich H_2SeO_3 , nur Spuren von Selensäure (Fischer, P. A. 67. 412). Um daraus SeO_2 rein zu erhalten, wird die salpetersaure Lsg. mit Aetzbaryt versetzt, so lange ein bleibender Niederschlag entsteht, dadurch Selensäure und etwa aus einem Schwefelgehalt des Se gebildete H_2SO_4 gefällt, filtrirt und die Lsg. zur Trockene gebracht. Dabei zerfällt

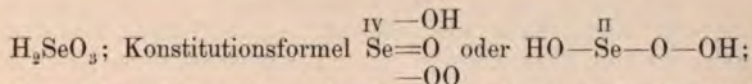
H_2SeO_3 in SeO_2 und H_2O ; durch Sublimation erhält man weisse, lange Nadeln oder eine dichte durchscheinende kryst. Masse (Thomson, B. 2. 598). SG. = 3,9538 bei $15,7^\circ$ (Clausnizer, A. 196. 265).

Bei gewöhnlichem Drucke nicht schmelzbar, etwas zusammenbackend; verflüchtigt sich unter dem Sied. des Vitriolöls, einen wie Cl gefärbten Dampf gebend. Geschmack rein sauer, hintenher brennend; als Dampf von stechend saurem Geruch (Berzelius).

Die Bildungswärme des SeO_2 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 272) $(\text{Se}, \text{O}_2) = +57079$ cal. Lösl. in H_2O unter Bildung von H_2SeO_3 , auch in Alk.

Von PCl_3 bei 100 bis 130° wird SeO_2 zu Se reduziert nach: $\text{SeO}_2 + 2\text{PCl}_3 = \text{Se} + 2\text{POCl}_3$; mit NH_3 bildet sich Se neben N nach: $3\text{SeO}_2 + 4\text{NH}_3 = 3\text{Se} + 4\text{N} + 6\text{H}_2\text{O}$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460).

Selenige Säure.



MG. 128,75; 100 Thle. enthalten 61,26 Se, 1,55 H, 37,19 O.

Bildet sich aus SeO_2 durch Aufnahme von H_2O ; auch durch Zersetzung von SeCl_4 mit H_2O , wobei die zu erwartende $\text{Se}(\text{OH})_4$ sofort ein H_2O verliert. Beim Verdunsten der Lsg. der H_2SeO_3 über konz. H_2SO_4 , oder beim Erkalten der heiss gesättigten Lsg. bilden sich grosse, hexagonale Krystalle (Michaelis, Z. [2] 6. 465). SG. nach Clausnizer (A. 196. 265) = 3,0066. An der Luft verwittern sie (Weber, P. A. 118. 479), beim Erhitzen gehen sie leicht in SeO_2 über (Berzelius). Durch SO_2 , Sulfite bei Gegenwart von HCl , SnCl_2 , auch durch Metalle bei Gegenwart von Säuren, die dieselben lösen, somit durch H, wird leicht Se aus ihr abgeschieden; H_3PO_3 wirkt ebenso, nur langsamer (Rose, P. A. 113. 472); mit H_2S entsteht ein Gemenge von S und Schwefelselen, das der Formel SeS_2 (vergl. Schwefelselen) entspricht. Das Ammoniumsalz zerfällt in höherer T. nach: $3(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3 = 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 3\text{Se} + 4\text{N}$; die Reaktion ist jedoch keine vollständige (Berzelius). In H_2O und Alk. lösl. (Berzelius).

H_2SeO_3 ist in hohem Maasse giftig; Hunde, die pro 1 kg Körpergewicht 0,003 g mit NaOH genau neutralisirte Säure erhalten, gehen rasch zu Grunde (Chabrie und Lapicque, Bl. [3] 3. 246).

Die Bildung aus SeO_2 ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 272) mit einer Wärmeabsorption von 918 cal. verbunden; die Bildung aus $(\text{Se}, \text{O}_2, \text{aq}) = +56336$ cal. (Thomsen, ib. 270) und aus $\text{SeCl}_4 = +55986$ cal. (Thomsen, ib. 317) ist exothermisch.

Die Konstitution der H_2SeO_3 ist dadurch sichergestellt, dass SeO_2Cl_2 und Natriumalkoholat, sowie Ag_2SeO_3 und Jodäthyl nur einen und denselben Aether $\text{SeO} \begin{array}{c} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ geben; sie differirt in dieser Beziehung von der H_2SO_3 (Michaelis und Landmann, A. 241. 150).

H_2SeO_3 ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen von Salzen (Selenite): neutrale R_2SeO_3 und saure RHSeO_3 gibt; auch basisch

und übersaure Salze, Verbindungen von neutralen Salzen mit Metallhydroxyden, resp. H_2SeO_3 sind in grosser Zahl bekannt.

Die Neutralsalze der Alkalien reagiren alkalisch; besitzen nicht den der Säure eigenthümlichen, sondern rein salzigen Geschmack; die sauren Salze zeigen saure Reaktion. Durch Erhitzen werden einige Salze ganz, andere theilweise wie PbSeO_3 , wieder andere gar nicht zersetzt. Durch Glühen mit Kohle oder H geben die Salze der Alkalien und Schwermetalle Selenide, die der Erden Se und das Metalloxyd (Berzelius); aus den Alkalisalzen entstehen nach Rathke (A. 152. 181) fast nur Polyselenide, keine einfachen Selenide. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt nach dem Ansäuern mit HCl durch SO_2 in der Kälte rothes, in der Wärme graues amorphes Se; ebenso werden sie wie die freie Säure durch Metalle zersetzt. Durch HCl werden sie nicht zerlegt; wohl aber durch H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 in der Wärme. Die Neutralsalze von NH_4 und K sind zerfliesslich (Muspratt), das des Na lösl. in H_2O , die übrigen wösl. oder unlösl.; in HNO_3 sind alle lösl. mit Ausnahme von Silber- und Bleisalz, die wösl. sind (Berzelius); die sauren Salze sind sämmtlich in H_2O lösl. Die Mehrzahl der Salze ist von Berzelius (l. c.) und Muspratt (Soc. 2. 52) untersucht worden; die vollständigste Arbeit hat Nilson (Bl. [2] 21. 253, 23. 260, 353 und 494) geliefert.

Salze der H_2SeO_3 .

$\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{SeO}_2$, saures Salz (Nilson).

$\text{Bi}(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, saures Salz (Nilson).

$\text{Th}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, neutrales Salz Nilson).

$2\text{Th}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Th}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, saure Salze (Nilson).

$\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kryst. aus der syrupdicken Lsg. in vierseitigen, sehr zerfliesslichen Prismen oder Tafeln (Nilson); ist nur schwierig rein zu erhalten, da sich leicht Se abscheidet (Muspratt); beim Erhitzen zur gelben Flüss. schmelzbar, beim Abkühlen weiss erstarrend (Berzelius), lösl. in H_2O , durch Alk. daraus fällbar (Muspratt).

KHSeO_3 kryst. aus der syrupdicken Lsg. in federartigen Kryst. (Berzelius), in seidenglänzenden Kryst. (Muspratt), in sehr hygroskopischen Prismen, die bei 100° H_2O verlieren (Nilson); in H_2O lösl., in Alk. nur schwerlösl.; in der Hitze geht es in K_2SeO_3 über.

$\text{KHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, nicht krystallisirbar, schnell zerfliesslich (Berzelius); glänzende, an der Luft unveränderliche Prismen, bei 100° unter Verlust von H_2O schmelzend (Nilson).

Na_2SeO_3 kryst. nur beim Abdampfen der wässerigen Lsg. bei 60° in tetragonalen Prismen (Nilson), in kleinen luftbeständigen Körnern (Berzelius); lösl. in H_2O , unlösl. in Alk. (Berzelius).

$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kryst. aus der syrupdicken Lsg. in kleinen Nadeln, auch grossen vierseitigen Prismen (Nilson).

NaHSeO_3 kryst. aus der syrupdicken Lsg. in büschelförmigen Nadeln (Berzelius), in strahligen, an der Luft unveränderlichen Prismen (Nilson); nicht verwitternd, schmilzt in der Hitze unter Verlust von H_2O zur gelben Flüss., erstarrt zur weissen strahligen Masse, gibt in *Rothglut* Na_2SeO_3 (Berzelius).

$\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seideglänzende, schwerlösl. Nadeln, kryst. bei 60° , verliert bei 100° $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Nilson).

LiHSeO_3 , Arragonit ähnliche Nadeln, bei 100° H_2O verlierend (Nilson).

$\text{LiHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, luftbeständige lange Prismen, bei 100° unter Verlust von H_2O schmelzend (Nilson).

$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$, wasserfrei (Berzelius, Muspratt), mit $1\text{H}_2\text{O}$ (Nilson); vierseitige Säulen und Tafeln, auch federartige Kryst.; nach Nilson kleine Prismen, die an der Luft 18 % NH_3 verlieren; über Zersetzung siehe bei H_2SeO_3 .

$(\text{NH}_4)\text{HSeO}_3$ wird durch Lösen des Neutralsalzes und Verdunsten unter Verlust von NH_3 als luftbeständige Nadeln erhalten (Berzelius).

$(\text{NH}_4)\text{HSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, aus dem sauren Salze durch Zusatz von H_2SeO_3 , nicht kryst., zerfliesslich (Berzelius); lange zerfliessliche Prismen (Nilson).

$\text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Fälln von CaCl_2 mit Na_2SeO_3 als weisser Niederschlag, mikroskopische atlasglänzende Kryst., unter Verlust von $1\text{H}_2\text{O}$ verwitternd (Nilson); durch Auflösen von CaCO_3 in wässriger H_2SeO_3 als zartes kryst. Pulver, das $1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ enthalten soll (Berzelius).

$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Lösen von 1CaO in $2\text{H}_2\text{SeO}_3$ und Kryst. über H_2SO_4 , schöne monokline Säulen; luftbeständig; ziemlich lösl. in H_2O (Nilson).

$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{SeO}_2$ oder $2\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SeO}_2$, durch Verdunsten der mit H_2SeO_3 versetzten Lsg. des vorigen bei 60° als grosse, unregelmässige, sechsseitige Tafeln; luftbeständig; llösl. in H_2O (Nilson).

$\text{SrSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Fälln von SrCl_2 mit Na_2SeO_3 als krystallin. Pulver, luftbeständig; über H_2SO_4 wasserfrei (Nilson).

$\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, durch Lösen von 1SrCO_3 in $2\text{H}_2\text{SeO}_3$; bei 50 bis 60° entstehen grosse glänzende monokline Säulen, luftbeständig; lösl. in kaltem und warmem H_2O (Nilson).

$\text{BaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Fälln von BaCl_2 mit gesättigter Lsg. von K_2SeO_3 als weisses Pulver; nach Berzelius wasserfrei, nach Nilson mit $1\text{H}_2\text{O}$; wlösl. in H_2O .

$\text{BaSeO}_3 \cdot \text{SeO}_2$, durch Lösen von BaCO_3 in wässriger Lsg. von H_2SeO_3 im Ueberschuss; bei 40 bis 50° feine atlasglänzende Prismen; sehr wlösl. in kaltem, mehr in warmem H_2O (Nilson); durch NH_3 wird aus der Lsg. BaSeO_3 gefällt (Berzelius).

$\text{BeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Lösen der basischen Salze in H_2SeO_3 und Abdampfen zur Trockene; kugelige Massen; verliert bei 100° die Hälfte des H_2O (Nilson).

$\text{BeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ und $\text{BeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$, saure Salze (Nilson).

$3\text{BeO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{BeO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $15\text{BeO} \cdot 6\text{SeO}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, basische Salze siehe Nilson (l. c.) und Attersberg (J. 1873. 257 und Bl. [2] 24. 358).

$\text{MgSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aus MgCO_3 und wässriger Lsg. von H_2SeO_3 (Berzelius, Muspratt, A. 70. 275); körnig, auch kleine vierseitige Säulen und Tafeln; isomorph mit MgSO_3 und $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; sehr wlösl. in heissem H_2O (Berzelius).

$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, durch Fällung von MgCl_2 mit Na_2SeO_3 ; aus mässig konz. Lsgn. sechsseitige rhombische Tafeln, aus verd. kurze Prismen (Nilson).

MgSeO₃.7H₂O, durch Fällung von wässrigen Lsgn. von H₂SeO₃ und Seleniten mit MgCl₂, NH₄Cl und NH₃ nach längerem Stehen als krystallin. Niederschlag; schwerl. in H₂O, lösl. in Mineralsäuren, auch Essigsäure (Hilger und v. Gerichten, Fr. 13. 132 und 394).

ZnSeO₃, durch Fällung weisses in H₂O unl. Pulver, in HCl lösl., durch H₂O daraus fällbar (Berzelius).

CdSeO₃, aus CdCl₂ und (NH₄)₂SeO₃ als weisser Niederschlag (Muspratt), kleine unl. Prismen (Nilson).

PbSeO₃ findet sich natürlich; durch Fälln. von PbCl₂ mit (NH₄)₂SeO₃ im Ueberschuss als weisses schweres Pulver, in starker Rothglut unter Entwicklung von SeO₂ in ein basisches Salz übergehend (Berzelius).

CuSeO₃.2H₂O, aus CuSO₄ und (NH₄)HSeO₃, kleine, seidenartige, grünblaue Kryst., in H₂O unl. (Berzelius), kleine bläuliche Prismen (Nilson).

CuSeO₃.H₂SeO₃.2H₂O, bläulichgrünes Pulver (Nilson).

Ag₂SeO₃, durch Fällung von AgNO₃ mit H₂SeO₃ als weisses Pulver, kryst. aus Lsg. in heisser verd. HNO₃ in Nadeln; in starker Glühhitze SeO₂, O und Ag gebend; sehr wl. in kaltem H₂O, etwas mehr in heissem; lösl. in HNO₃, daraus durch H₂O fällbar (Berzelius).

Hg₂SeO₃, durch Fällung von Hg₂(NO₃)₂ mit H₂SeO₃ oder Salzen, weisses Pulver; durch HCl in HgCl₂, H₂SeO₃ und Se zersetzt; in H₂O und H₂SeO₃ unl. (Berzelius).

HgSeO₃, durch Fällung weisses in H₂O unl. Pulver.

HgSeO₃.H₂SeO₃, durch Lösen des vorigen in H₂SeO₃; grosse längsgestreifte Säulen; lösl. in H₂O (Berzelius).

Y₂(SeO₃)₃.12H₂O, neutrales Salz und **Y₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.3H₂O**, saures Salz siehe bei Nilson (l. c.), Cleve (J. 1874. 260).

La₂(SeO₃)₃.2H₂SeO₃.4H₂O, **La₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.4H₂O**, saure Salze und **La₄Se₈O₂₅.28H₂O**, basisches Salz (Nilson).

Ce₂(SeO₃)₃.12H₂O, neutrales Salz, **Ce₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.5H₂O** und **Ce₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.2H₂O**, saure Salze, **Ce₄Se₅O₁₆.3H₂O**, basisches Salz (Nilson l. c., Jolin, J. 1874. 255).

Di₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.8H₂O und **2Di₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.18H₂O**, saure Salze und **Di₆Se₈O₂₅.28H₂O**, basisches Salz (Nilson, Cleve).

Er₂(SeO₃)₃.9H₂O, neutrales Salz und **Er₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.3H₂O**, saures Salz (Nilson, Höglund, Dissert. Stockholm 1872).

Al₂(SeO₃)₃.7H₂O, neutrales Salz, aus dem basischen durch Zusatz von H₂SeO₃; wl. in H₂O (Nilson).

Al₈Se₉O₃₀.36H₂O, basisches Salz, aus überschüssigem Al₂(SO₄)₃ und Na₂SeO₃ als amorpher Niederschlag; trocken ein leichtes Pulver (Nilson).

2Al₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.12H₂O, saures Salz, aus dem basischen durch Zusatz von H₂SeO₃ zum Gummi lösl., durch H₂O daraus krystall. fällbar (Nilson).

Al₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.2H₂O, saures Salz, durch Ueberschuss von H₂SeO₃ entstehend (Nilson).

In₂(SeO₃)₃.6H₂O, neutrales Salz, **In₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.4H₂O** und **2In₂(SeO₃)₃.3H₂SeO₃.12H₂O**, saure Salze, **In₈Se₉O₃₀.64H₂O**, basisches Salz (Nilson).

MnSeO₃.2H₂O, durch Fällung als weisses feines Pulver zu erhalten (Berzelius, Muspratt, Nilson).

FeSeO₃, durch Fällung weisser Niederschlag; mit HCl in Fe₂Cl₆, H₂SeO₃ und Se zerfallend.

FeSeO₃.H₂SeO₃, mit H₂SeO₃ aus dem vorigen; unlösl. in H₂O (Berzelius).

Fe₂(SeO₃)₃.7H₂O, neutrales Salz, **Fe₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.7H₂O**, saures Salz und **Fe₆Se₃O₂₅.28H₂O**, basisches Salz (Berzelius, Nilson).

CoSeO₃.2H₂O, neutrales Salz, als blaurother amorpher Niederschlag.

CoSeO₃.SeO₂, saures Salz als kleine rothe Prismen (Nilson), als durchsichtiger purpurrother Firniss beim Abdampfen der Lsg. (Berzelius).

NiSeO₃.2H₂O, neutrales Salz, durch Fällung als weisser Niederschlag, nach dem Trocknen apfelgrünes Pulver (Berzelius), krystallin. Pulver (Nilson).

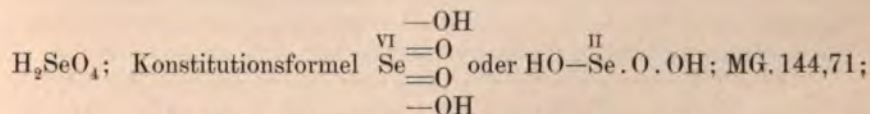
NiSeO₃.H₂SeO₃.2H₂O, saures Salz, grüne in H₂O lösl. gummiartige Masse (Berzelius), vierseitige Prismen (Nilson).

NiSeO₃.H₂SeO₃.SeO₂, saures Salz, aus vorigem durch Zusatz von H₂SeO₃, kleine Tafeln (Nilson).

Cr₂(SeO₃)₃.H₂SeO₃.12H₂O, saures Salz und **Cr₈Se₉O₃₀.64H₂O**, basisches Salz (Nilson).

Erkennung. Die freie Säure, sowie die mit HCl angesäuerten Lsgn. der Salze geben mit H₂S einen ursprünglich citronengelben, durch Erhitzen dunkelgelb bis zinnoberroth werdenden Niederschlag, der S und Se in wechselnden Mengen enthält.¹ Derselbe ist in Schwefelammonium lösl. Durch SO₂ entsteht ein in der Kälte rother, beim Kochen sich schwarz färbender Niederschlag von Se. Durch Zn, Fe tritt allmählich, durch SnCl₂ sofort Reduktion zu Se ein. Das Bariumsalz ist in neutraler Flüss. unlösl., in HCl lösl.

Selensäure.



100 Thle. enthalten 54,50 Se, 1,38 H, 44,12 O.

Geschichtliches. Von Mitscherlich (P. A. 9. 623; A. B. 1855. 409) entdeckt. Das der H₂SeO₄ entsprechende Anhydrid SeO₃ ist nicht bekannt. Gerichten (A. 168. 214) glaubt, es einmal erhalten zu haben, als er ein Gemenge von SeO₂ und O über glühenden Platinschwamm leitete; dabei entstand ein dem SO₃ ähnlicher Anflug, der sich unter Zischen in H₂O löste, und dessen Lsg. die Reaktionen der H₂SeO₄ und H₂SeO₃ gab.

Bildung und Darstellung. H₂SeO₄ kann aus Se weder durch NHO₃, noch Königswasser erhalten werden; es bildet sich nur H₂SeO₃. Wird Se oder SeO₂ mit Salpeter geschmolzen (Berzelius), oder durch die Lsg. von Selenigsäuresalzen Cl geleitet (Mitscherlich, P. A. 9. 623), eine durch Zersetzung von Ag₂SeO₃ mit Br im Ueberschuss erhaltene Lsg. von H₂SeO₃ mit Br erw. (Thomsen, B. 2. 598), oder H₂SeO₃ mit

HClO (Balard), mit $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 , MnO_2 erw. (Wohlwill, A. 114. 169), so entstehen Salze der Selsäure. Aus einer Lsg. von H_2SeO_4 oder deren Alkalisalzen lässt sich durch $Pb(NO_3)_2$ unlösl. $PbSeO_4$, durch $Ba(NO_3)_2$ unlösl. $BaSeO_4$ erhalten, und durch Zerlegung dieser Salze mit H_2S , resp. H_2SO_4 erhält man eine Lsg. von H_2SeO_4 . Die Zerlegung des Bleisalzes ist nach Wohlwill eine sehr unvollständige, die des Baryumsalzes liefert leicht eine H_2SO_4 enthaltende H_2SeO_4 . Nach Hauer (A. W. 39. 399) stellt man zweckmässiger aus Na_2SeO_4 mit $Ca(NO_3)_2$ $CaSeO_4$ dar, und zersetzt dieses mit C_2CdO_4 (Cadmiumoxalat), wodurch lösl. $CdSeO_4$ erhalten wird, das sich mit H_2S leicht und vollständig in CdS und H_2SeO_4 zerlegen lässt. Wohlwill (l. c.) empfiehlt, aus H_2SeO_3 durch Kupferkarbonat $CuSeO_3$ darzustellen und zu dem in H_2O suspendirten blauen Niederschlage Cl zu leiten, wodurch lösl. $CuSeO_4$ und $CuCl_2$ entstehen, die durch Krystallisation getrennt werden können.

Wird $CuSeO_4$ mit H_2S zerlegt und das gefällte CuS ausgewaschen, so findet etwas Oxydation statt und nach Topsoë (Inaug.-Diss. 1870. Kopenhagen) ist auf diesem Wege erhaltene H_2SeO_4 H_2SO_4 haltig.

Gerichten (l. c.) hat desshalb das ältere Mitscherlich'sche Verfahren angewendet, und gefunden, dass $PbSeO_4$ durch einen tüchtigen Strom von H_2S gut zerlegt wird. Zur Trennung von H_2SeO_4 und H_2SO_4 empfiehlt er die Baryumsalze darzustellen; durch K_2CO_3 in der Kälte wird bekanntlich $BaSO_4$ nicht zerlegt, wohl aber $BaSeO_4$, so dass K_2SeO_4 frei von K_2SO_4 erhalten wird.

Eigenschaften. Die wässrige Lsg. der H_2SeO_4 konnte nach Berzelius durch Abdampfen nur bis zu einem Gehalte von 96% Hydrat, nach Fabian (A. Suppl. 1. 243) durch Konzentriren im Vakuum bis auf 97,4% gebracht werden. Cameron und Macallan (Ch. N. 59. 219) erhielten durch Abdampfen auf dem Wasserbade eine Säure von 83,68% Hydrat, die durch Erhitzen in einem möglichst vollkommenen Vakuum bis 180° und darauf folgendes Abkühlen zu einer steinharten kryst. Masse von reiner H_2SeO_4 erstarrte.

Durch Erhitzen auf 250° wurde eine Säure mit 97,75% H_2SeO_4 erhalten, die bei $-51,5^\circ$ kryst.

Reine H_2SeO_4 ist eine weisse, kryst. Masse, die bei 58° zu einem farblosen Oele schmilzt; die Flüss. neigt zur Ueberschmelzung, und kann unter Umständen bis auf 5° abgekühlt werden, ohne zu erstarren; ein hineingeworfenes Kryställchen bringt sie sofort zum Krystallisiren. Die Kryst. sind hexagonale Prismen. Mit H_2O vereinigen sie sich unter Erwärmung und Kontraktion; auf organische Substanzen wirkt H_2SeO_4 wie konz. H_2SO_4 , gibt mit Alk. Aethylen, mit Glycerin Akrolein. Die überschmolzene Säure hat SG. = 2,6083; die kryst. SG. = 2,9508.

Durch Zufügen der berechneten Menge H_2O entsteht das Hydrat $H_2SeO_4 \cdot H_2O$, das auf -38° abgekühlt, eine feste weisse Masse darstellt, die wiederholt umkryst. bei 25° schmilzt, und Neigung zur Ueberschmelzung zeigt; solche Säure hat bei 15° SG. = 2,3557; die feste hat SG. = 2,6273; Sieden beginnt bei 205° , gibt sie mit steigender T. mehr Säure ab, während eine verdünntere Säure bis 205° nur H_2O abgibt (Cameron und Macallan, Ch. N. 59. 232).

Höhere Hydrate existiren wahrscheinlich, sind aber nicht isolirt worden.

Die Bildungswärme fand Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 274) für: $(\text{Se}, \text{O}_2, \text{aq}) = +76660 \text{ cal.}$, $(\text{SeO}_2, \text{aq}, \text{O}) = +20500 \text{ cal.}$

Konz. H_2SeO_4 ist, wie H_2SO_4 , eine dicke Flüss., zieht H_2O aus der Luft an und mischt sich damit unter Wärmeentwicklung (Mitscherlich); bei 285° beginnt sie, in SeO_2 , O und H_2O zu zerfallen; beim Destilliren im Vakuum bleibt ein Gemenge von H_2SeO_4 und SeO_2 zurück, verd. H_2SeO_4 und SeO_2 gehen über. Sie löst S in der Wärme mit tiefblauer Farbe; die Flüss. zersetzt sich mit H_2O unter Abscheidung von S und Se. Se wird mit grüner Farbe gelöst; bis 75° erw. ist die Lsg., die vielleicht eine neue Se-Verbindung enthält, unveränderlich, weiterhin tritt Zersetzung ein. Te gibt eine purpurrothe Färbung, die schon bei 10° verschwindet (Cameron und Macallan, Ch. N. 59. 267).

Verd. H_2SeO_4 entwickelt mit Zn und Fe H; konz. H_2SeO_4 löst in der Wärme Cu, auch Au, wobei sie selbst z. Th. in H_2SeO_3 übergeht. Von allen Halogenwasserstoffsäuren, auch HCl, wird sie reduziert.

H_2SeO_4 ist eine zweibasische Säure, gibt zwei Reihen von Salzen (Seleniate): neutrale R_2SeO_4 und saure RHSeO_4 , auch Doppelsalze. Die Salze sind mit denen der H_2SO_4 , H_2CrO_4 und H_2MnO_4 isomorph.

Die Avidität ist nach Thomsen (therm. Unters. Bd. 1. 169) für NaOH etwas kleiner als die der H_2SO_4 , beträgt 0,45 (HCl oder $\text{HNO}_3 = 1$).

Die Konstitution ist, analog derjenigen der H_2SO_4 , $\text{Se} \begin{smallmatrix} \text{—OH} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$ oder $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{—Se—O—O—OH.} \end{smallmatrix}$

Salze der H_2SeO_4 .

K_2SeO_4 , durch Schmelzen von SeO_2 oder Selenmetallen mit KNO_3 ; krystallographisch und optisch (Topsøe und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 682) mit K_2SO_4 gleich; fast gleich in kaltem und warmem H_2O lösl.; kryst. rhombisch (Mitscherlich, P. A. 18. 168), SG. 3,052 (Topsøe, Tidsskr. for Phys. og Chem. 8. 203).

KHSeO_4 , durch Zusatz von H_2SeO_4 zur Lsg. von K_2SeO_4 ; über H_2SO_4 kryst. zuerst Blättchen, dann grosse farblose, rhombische, mit KHSO_4 isomorphe Kryst. (vergl. Topsøe, Selen-saure Salze, Kopenhagen 1870. 13).

Na_2SeO_4 kryst. aus der wässerigen Lsg. bei über 40° ; rhombisch, mit Na_2SO_4 isomorph (Mitscherlich, P. A. 12. 138); ist wie dieses in H_2O von 33° am meisten lösl. (Mitscherlich, P. A. 11. 325).

$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, beim Verdunsten der Lsg. an der Luft bilden sich kleine, körnige, flächenreiche, zerfressen aussehende Kryst., auch grosse, durchsichtige, mit dem Sulfat isomorphe, monokline Kryst. (Mitscherlich, v. Hauer, A. W. 39. 299), die an trockener Luft selbst bei niedriger T. verwittern; SG. 1,584 auch mehr wegen Bläschen mit Mutterlauge in den Kryst.; llösl. in H_2O , gibt leicht übersättigte Lsgn. (Topsøe, Selen-saure Salze).

$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kleine farblose monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Sulfat; SG. 2,439; luftbeständig; llösl. in H_2O (Topsøe).

$(\text{NH}_4)\text{HSeO}_4$, aus überschüssiger H_2SeO_4 und NH_3 ; beim langsamen Abkühlen grosse rhombische Kryst.; SG. 2,162 (Topsöe).

$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Fälln von K_2SeO_4 mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Lösen des Niederschlags in kaltem H_2O und Ausscheiden durch Erhitzen; durchsichtige monokline Kryst., isomorph mit Gips (Mitscherlich, P. A. 11. 331; Hauer); SG. 2,676 (Topsöe); wenn wasserfrei, erhärtet er mit H_2O ; in heissem H_2O weniger lösl. als in kaltem (Hauer, A. W. 39. 299).

CaSeO_4 , durch Zusammenschmelzen von Na_2SeO_4 mit CaCl_2 , langsame Abkühlen und Auswaschen der Schmelze; schöne farblose oder milchweisse Kryst., die an Anhydrit erinnern; SG. 2,93 (Michel, C. r. 106. 878).

SrSeO_4 , erhalten wie voriges; Kryst. sind denen des natürlichen Coelestin täuschend ähnlich, auch optisch damit in völliger Uebereinstimmung (Michel l. c.).

BaSeO_4 , durch Fällung weisses amorphes Pulver; SG. 4,67 bei 20° (Schafařík); durch Schmelzen von BaCl_2 und Na_2SeO_4 bis 4 mm grosse, rhombische, durchsichtige, bläulich-grüne Kryst.; SG. 4,75, völlig gleich dem natürlichen (Michel l. c.); bei hoher T. in BaSeO_3 übergehend, durch H zu BaSe reduzirbar (Berzelius, P. A. 32. 11); CO verwandelt es in Glühhitze in Se und BaCO_3 (Stammer, P. A. 82. 135); in H_2O und verd. Säuren leichter lösl. als BaSO_4 (Rose); wird beim Kochen mit HCl vollständig in BaSeO_3 übergeführt (Pettersson, Fr. 12. 287); Na_2CO_3 und K_2CO_3 zersetzen es in der Kälte in 24 Stunden ganz (Rose, P. A. 95. 426 und 113. 484).

$\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus H_2O in farblosen rhombischen Kryst.; SG. 2,029 (Topsöe, A. W. 66. 2; Atterberg, Bl. [2] 24. 358); mit BeSO_4 bildet es Mischkryst. (Topsöe).

$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, durch Kryst. zwischen 6 und 8° (Berzelius), über 15° (Mitscherlich, P. A. 11. 327); in Krystallformen und Löslichkeit dem $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gleich; bei 4° , resp. unter 15° (Mitscherlich) zerfliessliche Prismen, wahrscheinlich dem $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechend; SG. 1,928 (Topsöe).

$\text{ZnSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mit NiSO_4 und NiSeO_4 isomorph (Mitscherlich, P. A. 12. 144); mit $6\text{H}_2\text{O}$ tetragonale Kryst. (Topsöe, P. A. Ergz.-Bd. 6. 529).

$\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kleine tafelförmige Kryst. (Topsöe und Christiansen, P. A. Ergz.-Bd. 6. 550).

PbSeO_4 , durch Fällung amorpher Niederschlag; durch Erhitzen desselben mit einem Gemische von KNO_3 und NaNO_3 auf 300° kryst., dem natürlichen PbSO_4 ganz ähnlich (Michel l. c.).

$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ isomorph (Mitscherlich).

Ag_2SeO_4 , analog dem mit Ag_2SO_4 (Mitscherlich).

$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grosse, farblose, monokline Kryst. (Cleve, Bl. [2] 21. 344; J. 1874. 260); Messungen (Topsöe); SG. 2,895 (Topsöe), 2,915 (Pettersson); lösl. in H_2O ; mit $9\text{H}_2\text{O}$ gibt es grosse, farblose, sechsseitige Tafeln, an der Luft verwitternd (Cleve).

$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kleine, sternförmig gruppierte Prismen; lösl. in kaltem H_2O (Cleve, Bl. [2] 21. 196); SG. 3,48 (Pettersson); kryst. auch mit mehr H_2O , vielleicht 10 (Cleve) und 12 Mol. (Smith. Ueber Didym und Lanthan, Göttingen 1876).

$\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, feine Nadeln (Jolin, J. 1874. 255); mit $9\text{H}_2\text{O}$

kleine Nadeln (Jolin); mit $12\text{H}_2\text{O}$ sehr lösl., blumenkohlartige mikroskopische Kryst. (Jolin); alle sind in kaltem H_2O leichter lösl. als in heissem.

$\text{Di}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder $6\text{H}_2\text{O}$, feine, glänzende, sternförmig gruppierte rothe Prismen (Cleve, Smith).

$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, durch Verdunsten bei 80 bis 90° lösl., rosenrothe Kryst. (Cleve), sechsseitige monokline Tafeln, mit den Sulfaten und Seleniaten von Y und Di isomorph (Topsöe); SG. 3,516 (Topsöe), 3,513 (Pettersson). Kryst. auch mit $9\text{H}_2\text{O}$ in sehr glänzenden, rhombischen Tafeln (Cleve, Topsöe); SG. 3,171.

$\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$ verhält sich wie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, gibt entsprechende basische Salze (Berzelius).

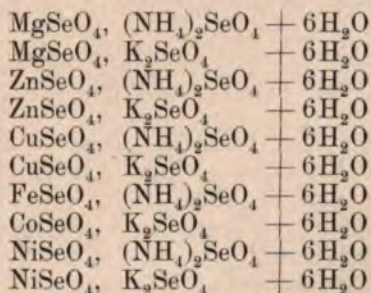
$\text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kleine Tafeln ähnlich wie CdSeO_4 (Topsöe und Christiansen).

$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit dem CoSO_4 isomorph (Berzelius); Kryst. von der Form des entsprechenden Magnesiumsalzes (Topsöe und Christiansen).

$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit NiSO_4 und ZnSeO_4 isomorph (Mitscherlich, P. A. 12. 144); tetragonale Kryst. (Topsöe und Christiansen).

Doppelsalze.

Von Topsöe und Christiansen wurden untersucht folgende:



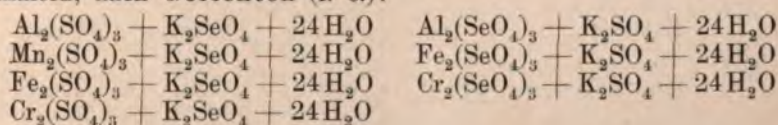
Von Gerichten (A. 168. 214) die beiden Reihen von isomorphen Doppelsalzen $\overset{\text{I}}{\text{R}_2}\text{SeO}_4 + \overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\overset{\text{I}}{\text{R}_2}\text{SeO}_4 + \overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, in denen R nur K, R Mg, Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co, Ni ist.

Von Alaunen sind bekannt nach Weber und besonders Gerichten (l. c.), Pettersson (B. 6. 1466), Fabre (C. r. 105. 114):

Al_2 -Alaune mit K, Na, NH_4 , Cs, Rb, Tl, organ. Aminen

Cr_2 -Alaune mit K, Na, NH_4 , Cs, Rb, Tl, organ. Aminen

Fe_2 -Alaune, in denen nur H_2SeO_4 vorkommt, konnte Pettersson nicht erhalten; dafür existiren aber Alaune, die H_2SO_4 und H_2SeO_4 enthalten, nach Gerichten (l. c.):



Halogenderivate der Selensäure sind nicht bekannt.

Erkennung. H_2SeO_4 wird weder in alkal. noch saurer Lsg. durch H_2S oder Schwefelammonium gefällt; SO_2 reduziert sie nicht. Mit HCl zersetzt sie sich in der Wärme zu H_2SeO_3 , H_2O und Cl_2 , und kann die Bildung des Cl durch Entfärbung von Indigolösung erkannt werden. Durch BaCl_2 wird in HNO_3 unlösl. BaSeO_4 gefällt, das durch Kochen mit HCl unter Entwicklung von Cl gelöst wird; mit K_2CO_3 tritt in der Kälte Zerlegung von BaSeO_4 ein. Beide Reaktionen können zur Unterscheidung von BaSO_4 dienen.

Selen und Chlor.

Es sind nur zwei Verbindungen, Se_2Cl_2 und SeCl_4 , bekannt.

Einfach-Chlorselen.

Selenmonochlorid, Selenchlorür.

Se_2Cl_2 ; Konstitutionsformel $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{Se} \\ | \quad \diagup \\ \text{Cl}-\text{Se} \end{array}$; MG. 228,48;
100 Thle. enthalten 69,04 Se, 30,96 Cl.

Geschichtliches. Von Berzelius gelegentlich seiner Untersuchungen über Se (vergl. dieses) entdeckt.

Entstehung und Darstellung. Bildet sich durch Einwirkung von Cl auf Se , wobei Erwärmung eintritt, als braune Flüss.; bei fortgesetzter Einwirkung von Cl bildet sich festes SeCl_4 . Durch Einwirkung von PCl_5 auf Se , Selenantimon, Selenphosphor, sowie von PCl_5 auf SeCl_4 (Baudrimont, A. ch. [4] 2. 5); durch Einwirkung von PCl_5 auf überschüssiges SeO_2 (Michealis, Z. [2] 6. 460); auch aus Se und S_2Cl_2 (Rathke, A. 152. 181) entstehend.

Ferner durch Zersetzung von Schwefelselensesquioxid mit HCl nach: $2\text{SSeO}_3 + 2\text{HCl} = \text{SSeO}_3 + \text{SeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$ und $\text{SSeO}_3 + \text{SeCl}_2 + \text{HCl} = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ (Divers und Shimosé, Ch. N. 49. 212). Am leichtesten wird es nach Michaelis (l. c.) rein erhalten durch Einwirkung von Se auf SeCl_4 bei 100° im geschlossenen Rohre.

Eigenschaften. Durchsichtige, dunkelbraune, ölige Flüss., die sich beim Destilliren nach: $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 = \text{SCL}_4 + 3\text{Se}$ zersetzt. In H_2O sinkt es unter und zersetzt sich allmählich nach: $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{Se} + 4\text{HCl}$ (Berzelius). Von P wird es unter Bildung von Se zersetzt (Baudrimont l. c.).

Se_2Cl_2 löst in der Wärme alle Modifikationen von Se ; beim Erkalten scheidet sich Se in schwarzen, in CS_2 unlösl. Massen ab (Rathke l. c.).

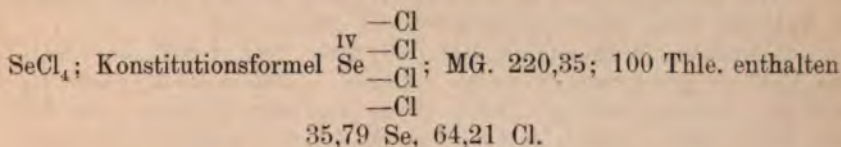
Die Molekulargrösse will Chabrié (C. r. 110. 460) durch die D. sichergestellt und bei Bestimmung derselben keine Zersetzung beobachtet haben; die erhaltenen Zahlen stimmen auf Se_2Cl_2 .

Die Bildungswärme hat Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 314) zu + 22150 cal. gefunden.

Der Dampf des Se_2Cl_2 gibt nach Gernez (C. r. 74. 1190) ein Spectrum mit einer grösseren Zahl von Linien in Grün, Blau und Violett.

Vierfach-Chlorselen.

Selentetrachlorid, Selenchlorid, Zweifach-Chlorselen.



Geschichtliches. Gleichzeitig mit Se_2Cl_2 dargestellt.

Entstehung und Darstellung. Entsteht bei anhaltender Einwirkung von Cl auf Se, wobei intermediär Se_2Cl_2 sich bildet; beim Erhitzen von Seleniaten mit NaCl und H_2SO_4 neben freiem Cl (Rose, P. A. 27. 575); bessere Resultate erhält man durch Einwirkung von PCl_5 auf SeO_2 , wobei zuerst nach: $\text{SeO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SeOCl}_2 + \text{POCl}_3$, Selenylchlorür, entsteht, das sich weiterhin umsetzt, nach: $3\text{SeOCl}_2 + 2\text{POCl}_3 = 3\text{SeCl}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460).

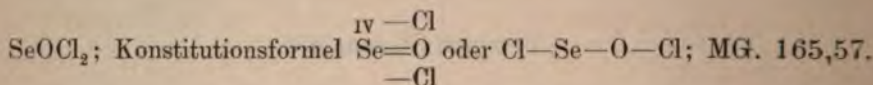
Auch aus $\text{SeOCl}_2 + \text{SOCl}_2 = \text{SO}_2 + \text{SeCl}_4$ bildet es sich leicht (Michaelis l. c.). Aus Selenblei in Rothglut durch Einwirkung von PCl_5 erhielt es Baudrimont (l. c.).

Hellgelbe Krystalle, die sich verflüchtigen ohne zu schmelzen (Evans und Ramsay, Soc. 45. 62). D. wurde gefunden von Clausnizer (A. 196. 265) = 3,92 bei 218° , von Evans und Ramsay (l. c.) = 3,81 bei 180° , berechnet für SeCl_4 7,63; es tritt somit Dissociation beim Vergasen ein. Clausnizer hält die Zersetzung nach: $2\text{SeCl}_4 = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$ für wahrscheinlich; Chabrié (Bl. [3] 2. 803) bestätigt die Zersetzung im Sinne dieser Gleichung, indess Ramsay (Bl. [3] 3. 783) die Abscheidung von Se beobachtet haben will, was Chabrié (Bl. [4] 4. 178) bei Wiederholung der Versuche nicht bestätigen konnte.

In CS_2 unlösl., lösl. in heissem POCl_3 , daraus in Würfeln krystallisierend; mit wenig H_2O liefert es hexagonale Krystalle von H_2SeO_3 (Berzelius, A. 9. 225; Michaelis l. c.), indem zuerst SeOCl_2 gebildet wird (R. Weber, P. A. 108. 615). Mit H_2S bilden sich HCl und Schwefelselen (R. Weber); SeO_2 gibt SeOCl_2 (Weber); NH_3 zersetzt es unter Bildung von Se, N und HCl, unter gewissen Bedingungen entsteht auch Selenstickstoff (vergl. diesen; Espenschied, A. 113. 101). P bildet $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$, wenn im Ueberschuss Se und PCl_3 , PCl_5 vereinigt sich mit SeCl_4 direkt zu $\text{SeCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$ (Baudrimont); mit As_2O_3 erw. entstehen AsCl_3 und andere Produkte (Weber). Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 315) = + 46156 cal., die Lsg.-Wärme (SeCl_4 , aq) = 30370 cal. (ib. 316).

Selenylchlorür.

Selenoxychlorid.



Wie bei H_2SO_3 , so ist auch bei H_2SeO_3 nur das Chlorid bekannt, in welchem beide OH-Gruppen durch Cl ersetzt sind.

Wurde von Weber (P. A. 108. 615) nach: $\text{SeO}_2 + \text{SeCl}_4 = 2\text{SeOCl}_2$ bei 150° im geschlossenen Rohre erhalten; entsteht auch durch Einwirkung feuchter Luft auf SeCl_4 (Weber); beim Erhitzen von SeO_2 mit NaCl nach: $2\text{SeO}_2 + 2\text{NaCl} = \text{SeOCl}_2 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$. (Cameron und Macallan, Ch. N. 59. 267).

Vorübergehend bildet es sich nach Michaelis (Z. 1870. 460) auch aus SeO_2 und PCl_5 nach: $\text{SeO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SeOCl}_2 + \text{POCl}_3$, die Reaktion bleibt aber in diesem Stadium nicht stehen, sondern nach: $3\text{SeOCl}_2 + 2\text{POCl}_3 = 3\text{SeCl}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ entsteht unter Festwerden der anfänglich verflüssigten Masse SeCl_4 .

Schwach gelbe, an der Luft rauchende Flüss., die unter 0° zu einer krystallinischen Masse vom S. $= 10^\circ$ erstarrt (Michaelis l. c.). Sied. $179,5^\circ$ (korr.) (Michaelis); nach Clausnizer (A. 196. 265) ist Sied. bei 735 mm 175 bis 176° ; nach Weber gegen 220° . SG. $= 2,44$ (Weber l. c.), 2,443 bei 13° (Michaelis).

Mit H_2O setzt es sich zu H_2SeO_3 und HCl um (Weber); mit NH_3 bilden sich Se und N neben SeO_2 und NH_4Cl (Michaelis). Mit Thionylchlorür entsteht SeCl_4 nach: $\text{SeOCl}_2 + \text{SOCl}_2 = \text{SeCl}_4 + \text{SO}_2$, PCl_3 zersetzt es nach: $3\text{SeOCl}_2 + 3\text{PCl}_3 = \text{SeCl}_4 + \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{POCl}_3$, mit POCl_3 nach: $3\text{SeOCl}_2 + 2\text{POCl}_3 = 3\text{SeCl}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (Michaelis l. c.).

Verbindung des Selendioxyds mit HCl.

Nach Ditte (C. r. 83. 56 und 223) gibt SeO_2 mit trockenem HCl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine schwach gelbliche Flüss., die $\text{SeO}_2 + 2\text{HCl}$ ist; von 26° an entwickelt sich daraus HCl, bei gewöhnlicher T. wird aber noch mehr HCl absorbiert, und es entsteht eine hellgelbe feste Masse, die $\text{SeO}_2 + 4\text{HCl}$ ist, und durch Erwärmen in $\text{SeO}_2 + \text{HCl}$ übergeht. Bei 106° ist die Dissociationsspannung gleich 1 Atm.; in H_2O ohne Gasentwicklung lösl.

Selen und Brom.

Es sind die beiden, den Chlorverbindungen entsprechenden Bromide Se_2Br_2 und SeBr_4 bekannt; ausserdem zwei Chlor und Brom enthaltende Körper SeCl_3Br und SeClBr_3 .

Einfach-Bromselen.

Selenmonobromid, Selenbromür.

Se_2Br_2 ; Konstitutionsformel $\text{Br}-\text{Se}-\text{Se}-\text{Br}$; MG. 317,26; 100 Thle. enthalten 49,72 Se, 50,28 Br.

Entsteht durch direkte Vereinigung von Se und Br in aeq. Mengen (Serullas, A. ch. 35. 340); pulveriges Se erh. sich stark mit Br, wesshalb es gut ist, die Reaktion in Gegenwart von CS_2 sich vollziehen zu lassen; entsteht auch aus Se_2Br_4 und Se.

Dunkelrothe, in dickeren Schichten schwarze, undurchsichtige Flüss., im Geruche dem Se_2Cl_2 ähnlich; SG. = 3,604 bei 15° ; zwischen 225° und 230° flüchtig unter weitgehender Zersetzung in Br, SeBr_4 und Se; mit H_2O zerfällt es nach: $2\text{Se}_2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{Se} + 4\text{HBr}$, durch Alk. wird es zersetzt nach: $2\text{Se}_2\text{Br}_2 = \text{SeBr}_4 + 3\text{Se}$.

Br wird addirt unter Bildung von SeBr_4 ; durch wässriges NH_3 , KOH, rascher durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zersetzt es sich unter Bildung von Brommetall und Metallselenosulfid; mit AgCN entsteht etwas Selencyanid.

Wie S_2Cl_2 S löst, so auch Se_2Br_2 Se (Schneider, P. A. 128. 327).

Vierfach-Bromselen.

Selentetrabromid, Selenbromid, Zweifach-Bromselen.

SeBr_4 ; MG. 397,91; 100 Thle. enthalten 19,82 Se, 80,18 Br.

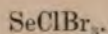
Von Serullas (l. c.) zuerst dargestellt. Entsteht unter heftiger Reaktion beim Zusammenkommen von Se_2Br_2 mit Br; ruhiger erfolgt die Bildung, wenn Se_2Br_2 in CS_2 gelöst verwendet wird; SeBr_4 scheidet sich dann als gelbes, krystallinisches Pulver ab; es hält CS_2 energisch zurück; entsteht auch Se_2Br_2 mit Alk. (siehe Se_2Br_2).

Hell rothbraunes Pulver, mit Ueberschuss von Br dargestellt krystallin.; aus Lsg. in CS_2 dunkel orangerothe Kryst., die durch Verlust von Br braun werden; bei gewöhnlicher T. schon flüchtig; bei 75 bis 80° beginnt es zu zerfallen in Br und Se_2Br_2 ; das Gemenge der beiden Bromverbindungen sublimirt in schwarzen Blättchen, etwas unverändertes SeBr_4 in dunkel orangerothern Krystallen; riecht unangenehm wie S_2Cl_2 ; in HCl mit brauner Farbe lösl.; lösl. auch in CS_2 , Chloroform und Äethylbromid ohne Zersetzung; an feuchter Luft gibt es Se_2Br_2 und Br, mit viel H_2O zersetzt es sich nach: $\text{SeBr}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HBr}$. Alk. wirkt gleichfalls zersetzend (Schneider l. c.).

Selentrichlorbromid. SeCl_3Br .

Wurde von Evans und Ramsay (Soc. 45. 62) beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von Se_2Br_2 in CS_2 als gelbbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen Br und SeCl_4 liefert, bei gewöhnlichem Drucke nicht schmelzbar ist.

Selenchlortribromid.



Ebenfalls von Evans und Ramsay (l. c.) erhalten durch Mischen von Se_2Cl_2 mit Br und CS_2 ; gelbe Krystalle, die durch CS_2 von freiem Br und Se_2Cl_2 befreit werden können; wenig lösl. in CS_2 , aus der Lsg. scheiden sich orangegelbe Krystalle aus, die sich am Lichte dunkelroth färben; bei 200° findet vollständige Zersetzung statt.

Verbindung von Selendioxyd mit HBr.

Trockener HBr gibt bei starker Abkühlung mit SeO_2 sogleich $\text{SeO}_2 + 4\text{HBr}$; stahlgraue Flitterchen, die bis 55° keine merkliche Tension zeigen, in höherer T. aber in HBr, SeO_2 , Br, Se und H_2O zerfallen. Bei -15° können braune kryst. Flitter $\text{SeO}_2 + 5\text{HBr}$ erhalten werden, die unter 65° unter Abspaltung von HBr in $\text{SeO}_2 + \text{HBr}$ übergehen, über 65° unter Entwicklung von Br zerfallen (Ditte, C. r. 83. 56 und 223).

Selen und Jod.

Es sind Se_2J_2 und SeJ_4 bekannt.

Einfach-Jodselen.

Selenmonojodid, Selenjodür.

Se_2J_2 ; Konstitutionsformel $\text{J}-\text{Se}-\text{Se}-\text{J}$; MG. 410,82; 100 Thle. enthalten 38,40 Se, 61,60 J.

Durch Zusammenschmelzen und selbst nur Zusammenreiben vereinigt sich Se mit J; werden aeq. Mengen benutzt, so entsteht Se_2J_2 (Trommsdorff, N. Tr. 12. 2, 45); auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Se_2Br_2 sich bildend (Schneider, P. A. 129. 627).

Körnig-krystallinische Masse, auch deutliche Krystalle (Guyot, C. r. 72. 685); S. = 68 bis 70° , dabei in eine schwarzbraune Flüss. sich verwandelnd, die wieder krystallinisch erstarrt; durch Lösungsmittel für J kann der ganze Jodgehalt entzogen werden; mit H_2O zerfällt es nach: $2\text{Se}_2\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{Se} + 4\text{HJ}$ (Schneider l. c.).

Vierfach-Jodselen.

Selentetrajodid, Selenjodid, Zweifach-Jodselen.

SeJ_4 ; MG. = 585,03; 100 Thle. enthalten 13,48 Se, 86,52 J.

Entsteht durch direkte Vereinigung von Se und J in aeq. Mengen; desgleichen durch Einwirkung von HJ auf H_2SeO_3 nach: $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HJ} = \text{SeJ}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; auch aus Jodäthyl und SeBr_4 .

Dunkelblaugraue, körnige Masse; S. 75 bis 80°; durch Erhitzen oder Lösungsmittel wird alles J entzogen; mit H₂O setzt sich SeJ₄ nur langsam um (Schneider l. c.). Selenoniumjodide SeR₃J, in denen R = CH₃, C₂H₅, C₇H₇ ist, sind von Jackson (Am. [3] 10. 139) und Pieverling (B. 9. 1469) dargestellt. Selenige Säure reagirt mit HJ, doch zerfällt die Verbindung sofort in Se, J und H₂O.

Selen und Fluor.

Nach Knox (Phil. Mag. 16. 192) bildet sich Fluorselen beim Zusammenkommen von Selendampf mit geschmolzenem PbFl₂; in der Vorlage werden Krystalle erhalten, die unzersetzt flüchtig und in HFl lösl. sind, durch H₂O zersetzt werden.

Selen und Schwefel.

Es ist fraglich, ob überhaupt eine wahre chemische Verbindung zwischen den beiden Elementen besteht.

Durch Zusammenschmelzen von Se und S und fraktionirte Kryst. erhielt Rathke (J. pr. 108. 235) sehr kleine, rundliche, dunkelrubinrothe Krystalle, die nahezu auf Se₂S stimmten, lebhaft rothe Prismen, die zwischen Se₂S und SeS₂, jedoch näher zu Se₂S liegen, endlich orangerothe, tafelförmige Krystalle, die gleichfalls ein Gemisch, überwiegend aus SeS₂ bestehend, waren. Durch Zusammenschmelzen von Se und S in den verschiedensten Verhältnissen und Lösen der Produkte in CS₂ konnten Bettendorf und vom Rath (P. A. 139. 329) verschieden gefärbte Krystalle erhalten, von denen grosse orangerothe, rhombische Oktaeder annähernd auf SeS₅ stimmten; aus Lsgn., die 1 Se auf 2 und 3 S enthielten, wurden anfangs selenreichere, später schwefelreichere Krystalle erhalten, und hieraus schliessen Bettendorf und vom Rath, wie dies auch Rathke ausgesprochen hatte, dass alle diese Substanzen keine Verbindungen, sondern isomorphe Gemenge sind.

Ditte (C. r. 73. 625 und 660) will durch Sättigen einer sehr verd. Lsg. von H₂SeO₃ mit H₂S bei 0 bis 5° ein feines citrongelbes Pulver erhalten haben, das, nach dem Trocknen mit CS₂ durchfeuchtet, Krystalle liefert, die durch Waschen mit Benzol und Alk. rein erhalten werden und SeS sein sollen. SG. = 3,056 bei 0°, = 3,055 bei 52°; spez. Wärme = 0,1274; Ausdehnungskoeffizient = 0,00014176. Die Krystalle sind unlösl. in H₂O und Ae., lösl. in CS₂; durch Alk. unter Schwarzfärbung in ihre Bestandtheile zerfallend. Gerichten (B. 7. 26) nimmt, Se als vierwerthig vorausgesetzt, an, dass eine Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{iv} \\ \text{Se} = \text{S} \\ \text{Se} = \text{S} \end{array} \text{ mehr Wahrscheinlichkeit besitze als } \begin{array}{c} \text{Se} \\ ||| \\ \text{Se} \end{array} > \text{S}, \text{ und findet, dass der}$$

durch Einleiten von H₂S in H₂SeO₃ entstehende, erst citronengelbe, beim Erhitzen feuerroth werdende Niederschlag SeS₂ ist, womit seine Analysen stimmen; dass die Fällung, die aus NHO₃ enthaltender Lsg.

von H_2SeO_3 entsteht, stets mehr oder weniger unverbundenen S enthält; dass aus alkalischen Lsgn. von H_2SeO_3 nur Se gefällt wird. Das nach seinen Angaben erhaltene SeS_2 löst sich beim Kochen in KOH, jedoch zuerst aller S, zuletzt das Se; es tritt somit hierbei Zersetzung des SeS_2 ein.

Neuerer Zeit haben Divers und Shimosé (Ch. N. 51. 24) gezeigt, dass H_2S aus H_2SeO_3 SeS_2 und dass H_2Se aus H_2SO_3 Se_2S fällt, und sie folgern daraus, dass alle vermeintlichen Verbindungen von Se und S doch nur Gemische sind.

Selen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

Selenschwefelsesquioxyd.

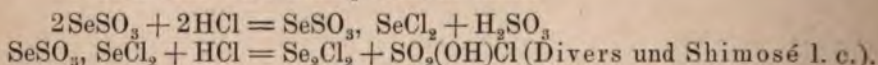
Selenschwefeltrioxyd, Selenulfoxyd.

SeSO_3 ; MG. 158,73.

Entsteht nach Weber (P. A. 156. 513) durch Eintragen von trockenem Se in von H_2SO_4 völlig freies SO_3 , wobei Se erweicht und eine dunkelgrüne theerartige Masse entsteht, die allmählich erstarrt. Durch Abgiessen des SO_3 und Entfernen des Restes desselben durch gelindes Erwärmen erhält man das Sesquioxyd als festen Körper, der durch gelindes Erwärmen sich nicht zersetzt wie S_2O_3 ; es schmilzt nicht, sondern zerfällt in höherer T. in SO_2 , SeO_2 und Se; beim Eintragen in H_2O bilden sich unter heftiger Reaktion Se, H_2SeO_3 , SO_2 und H_2SO_4 ; in schwefelsäurehaltigem SO_3 mit intensiv grüner Farbe lösl., die auf Zusatz von H_2SO_4 sich nicht ändert, durch H_2O in Braun übergeht.

Divers und Shimosé (Ch. N. 49. 212) geben an, auch einen gelben Körper von der gleichen Zusammensetzung erhalten zu haben.

Durch HCl wird SeSO_3 zersetzt nach:



Die Konstitution ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Schwefelselenoxytetrachlorid.

Schwefelsäureselenchlorid.

SSeO_3Cl_4 ; Konstitutionsformel $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{—Cl} \\ \text{—OSeCl}_3 \end{array}$; MG. 300,21.

Diese Verbindung ist als ein Derivat des $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{—OH} \\ \text{—Cl} \end{array}$ zu betrachten, analog der entsprechenden Schwefelverbindung. Zuerst von Rose (P. A. 44. 315) dargestellt; von Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. 2. 219) für $\text{SO}_3, \text{SeCl}_4$ gehalten.

Nach Clausnizer (B. 11. 2007) entsteht es am leichtesten nach:
 $\text{SeCl}_4 + \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} = \text{SO}_2(\text{OSeCl}_3)\text{Cl} + \text{HCl}$ durch Erwärmen von 1 Mol.

SeCl_4 mit 2 Mol. $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, bis vollständige Lsg. erfolgt, wobei neben HCl auch etwas Cl und SO_2 entweichen. Beim Abkühlen bildet sich ein Kuchen von feinen weissen Nadeln, die mit $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ durchtränkt sind; durch Aufstreichen auf eine Thonplatte, die über konz. H_2SO_4 gelegt wird, wird dasselbe entfernt.

S. 165° ; Sied. 183° . An der Luft zerfliesslich; mit H_2O zerfällt es nach: $\text{SSeO}_3\text{Cl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$; beim Sieden dissociirt es; D. 3,362 statt ber. 10,43. Da es auch aus H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SeCl_4 , aus SO_2Cl_2 und SeOCl_2 , aus $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ und SeOCl_2 , auch aus $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ und SeO_2 entsteht, kann über seine Konstitution kein Zweifel obwalten.

Selenoschwefelsäure.

Selendithionige Säure, Selenunterschweiflige Säure.

H_2SSeO_3 ; MG. 160,73.

Von Cloez (Bl. 1861. 112) zuerst dargestellt; nur in Form von Salzen bekannt.

Beim Erwärmen von möglichst neutralem K_2SO_3 oder Na_2SO_3 mit Se wird dieses nach Schaffgotsch (P. A. 90. 66) gelöst, und es entstehen Salze, die denen der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure entsprechen, in denen 1 At. S durch 1 At. Se vertreten ist. Durch Konzentriren bei gewöhnlicher T. erleidet die filtrirte Lsg. keine Zersetzung, und es kryst. allmählich das schwerer lösl. Selentrithionat mit K_2SO_4 gemischt, aus der Mutterlauge scheiden sich Kryst. von Selenthiosulfat aus (Rathke, J. pr. 95. 1). Entsteht auch mit Sulfiten von NH_4 (Uelsmann, A. 116. 122) und Mg (Rathke); doch sind die Salze viel unbeständiger.

K_2SSeO_3 kryst. in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, ist an feuchter Luft zerfliesslich, verwittert über konz. H_2SO_4 ; beim Erhitzen zerlegt es sich unter Bildung von Mehrfachselenkali; J fällt Se; durch Säuren wird sofort Se gefällt und SO_2 entwickelt; BaCl_2 zersetzt das Salz in gleicher Weise, indem BaSSeO_3 nicht beständig ist. Die Salze mit Ag und Hg erleiden beim Erwärmen Zerfall in Ag_2Se , resp. HgSe neben sich bildendem K_2SO_4 (Rathke l. c.).

Die Konstitution ist sehr wahrscheinlich $\text{S} \begin{array}{c} \text{—O—O—OK.} \\ \text{—SeK} \end{array}$.

Selentrithionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{SeO}_6$; MG. 240,59.

Nur in Verbindung mit Metallen bekannt.

Bildet sich beim Auflösen von Se in Sulfiten neben R_2SSeO_3 ; beim Verdunsten der mit KHSO_3 vermischten Lsg. von R_2SSeO_2 ; am reichlichsten beim Lösen von Se in einem Gemische von K_2SO_3 und viel KHSO_3 ; am reinsten auf Zusatz von konz. Lsg. von H_2SeO_3 zu einer Lsg. von H_2SSeO_3 und überschüssigem K_2SO_3 (Rathke, J. pr. 95. 8 und 97. 56).

Das Kaliumsalz kryst. in monoklinen Kryst. (Rathke, J. pr. [2] 1. 33), ist luftbeständig. Durch Säuren tritt beim Kochen Zerfall ein unter Entwicklung von SO_2 . Das Bariumsalz ist lösl.; das Silbersalz zerfällt leicht unter Abscheidung von Ag_2Se . Die freie Säure ist nicht bekannt. Die Konstitution ist wahrscheinlich $\text{Se} \begin{smallmatrix} -\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{OH} \\ -\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{OH} \end{smallmatrix}$.

Schulze (J. pr. [2] 32. 390) will durch Vermischen von Lsgn. von SO_2 und SeO_2 zwei Säuren, die S, Se, H und O enthalten, gewonnen haben; die eine, die nach $3\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_3\text{SeO}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sich bildet, soll mit der von Rathke als Kaliumsalz erhaltenen Säure identisch sein; die andere Säure soll nach $2\text{SO}_2 + 2\text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SSe}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ sich bilden.

Selenstickstoff.



Diese Verbindung wurde von Wöhler (1845) beobachtet, und von Espenschied (A. 113. 101), wie auch von Verneuil (Bl. 38. 548) näher studirt.

Wird über SeCl_4 , das mit Schnee und Kochsalz gekühlt wird, mit H verd. NH_3 (Espenschied) oder zu in CS_2 gelöstem SeCl_4 (Verdünnung 1:100) NH_3 geleitet (Verneuil), so bildet sich nach: $6\text{SeCl}_4 + 32\text{NH}_3 = 3\text{N}_2\text{Se}_2 + 24\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$. Selenstickstoff als schön hell orangegelber Körper, der in einem Strome trockener Luft von CS_2 befreit, durch H_2O von NH_4Cl getrennt und durch Lösen in siedendem CS_2 gereinigt werden kann.

Hell orangegelb, amorph, in H_2O , Alk., Ae. unlösl., in CS_2 wenig lösl., aus Benzol, Essigsäure kann N_2Se_2 kryst. erhalten werden. Trocken explodirt der Körper durch einen leichten Schlag; beim Erwärmen bei 200° (Espenschied), bei 230° (Verneuil); explodirt auch in trockenem Cl, auch HCl. KOH zersetzt N_2Se_2 unter Abscheidung von Se und Bildung von K_2SeO_3 , K_2Se und NH_3 ; HCl in Lsg. wirkt ebenso.

Die Bildungswärme haben Berthelot und Vieille (C. r. 96. 213) zu $-42,3$ Cal. berechnet.

Selen und Phosphor.

Wie zwischen P und S so existiren auch zwischen P und Se mehrere Verbindungen, von denen zwei P_2Se_3 und P_3Se_5 den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen entsprechen; inwieweit die ferner beschriebenen P_4Se und P_5Se Anspruch haben, als Verbindungen zu gelten, ist unsicher, da keine analogen Sauerstoffverbindungen existiren und die ebenso zusammen gesetzten Schwefelverbindungen als Gemenge erkannt worden sind.

Halbselenphosphor.



Wurde von Hahn (J. pr. 93. 430) durch Zusammenschmelzen von P und Se in der Formel entsprechenden Mengen in einer sauerstofffreien

Atmosphäre erhalten; Reinigung durch Dest. oder durch Auspressen unter H_2O durch ein Tuch.

Dunkelgelbe ölige Flüss.; bei -12° fest; von widrigem Geruch nach H_3PO_3 und H_2Se ; an der Luft entzündlich; wird auch unter H_2O unter Bildung von H_3PO_4 und einer Selenverbindung oxydirt; lösl. in CS_2 , unlösl. in Alk. und Ae.; durch kalte Alkalilsgn. unverändert, wird sie durch kochende zersetzt unter Bildung von H_3P , R_3PO_4 , R_2SeO_3 und R_2Se .

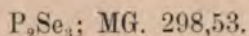
Einfach-Selenphosphor.



Von Hahn (l. c.) gleichfalls durch Zusammenschmelzen dargestellt. Fester, hellrother, sublimirbarer Körper; durch CS_2 werden wechselnde Mengen von P entzogen (spricht nicht zu Gunsten des Körpers als Verbindung); durch kochendes KOH zersetzt unter Bildung von H_3P und eines rothen, P und Se enthaltenden Körpers; in Alk., Ae. unlösl. soll mit Seleniden Verbindungen geben (Hahn).

Dreifach-Selenphosphor.

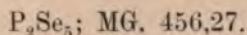
Phosphortriselenid, Phosphorselenür.



Von Hahn (l. c.) ebenfalls durch Zusammenschmelzen dargestellt. Rubinrother fester Körper, der beim Erhitzen einen gelben Dampf gibt; an der Luft sich entzündet; an feuchter Luft allmählich sich oxydirend, wird er von kochendem H_2O unter Bildung von H_2Se zersetzt; unlösl. in Alk., Ae., CS_2 ; lösl. in KOH, weniger in Alkalikarbonaten. Die Verbindungen mit Selenmetallen sollen $(R_2Se)_2$, P_2Se_3 sein, was mit den Phosphiten nicht in Uebereinstimmung wäre.

Fünffach-Selenphosphor.

Phosphorpentaselenid.



Wurde von Hahn durch Erwärmen der erforderlichen Mengen P und Se unter schwacher Verpuffung, von Bogen (A. 124. 57) durch Erhitzen von P und Se im Kohlensäurestromen erhalten. Dunkelrothe bis schwarze, glasige Masse, unlösl. in CS_2 , aus CCl_4 in schwarzen Nadeln krystallisirend; an feuchter Luft, wie durch H_2O zersetzt es sich zu $OP(OH)_3$ und H_2Se ; konz. KOH-Lsg. gibt die entsprechenden Salze (Rathke, A. 152. 200).

Die Verbindungen mit Seleniden enthalten $2R_2Se$, entsprechen somit den Pyrophosphaten. Nach Rathke (l. c.) existirt vielleicht eine Selenophosphorsäure; das $PSeCl_3$ konnte bisher nicht erhalten werden (Baudrimont, A. chim. [4] 2. 58, Michaelis).

Selen und Arsen.

Durch Zusammenschmelzen von As und Se in der Formel As_2Se_2 entsprechenden Mengen bildet sich eine glänzend schwarze Masse, die von NaOH beim Kochen unter Abscheidung bronzefarbener Blättchen zersetzt wird. Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von As_2O_3 entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von As_2Se_3 , der bei 360° schmilzt und nach dem Erstarren eine schwarze amorphe Masse bildet, die durch Alkalien zersetzt wird (Berzelius, Uelsmann, A. 116. 123).

Arsensulfoselenide As_2SeS_2 und $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}$ hat Gerichten (B. 7. 29) durch Zusammenschmelzen der Elemente in den erforderlichen Mengen erhalten. Das erste ist eine rothe, durchsichtige Masse von glänzendem schwarzem Bruche, das zweite eine undurchsichtige kryst. Substanz, die unzersetzt destillirbar ist; in NH_4SH ist die erste leicht, die zweite schwerer lösl.

Selen und Antimon.

Analog den Schwefelverbindungen sind Sb_2Se_3 und Sb_2Se_5 bekannt.

Antimontriselenid Sb_2Se_3 entsteht nach Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. 2. 308) beim Zusammenschmelzen von Sb und Se zu gleichen Theilen als bleigraue, metallisch glänzende kryst. Masse, durch Fällen einer Brechweinsteinlösung mit H_2Se als sammtsches Pulver, das bei 145° plötzlich grau wird und zusammen sintert. Im Wasserstoffstrome erh. gibt es nur einen Theil seines Selengehaltes ab (Uelsmann, A. 116. 124).

Antimonpentaselenid Sb_2Se_5 wird aus einem dem Schlippe'schen Salz entsprechenden Selenantimoniat Na_3SbSe_4 durch Fällen mit heisser HCl bei Luftausschluss als braunes Pulver erhalten, das in höherer T. in $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}_2$ zerfällt. Die Selenantimoniate sind mit den Sulfantimoniaten isomorph und können, in beliebigen Verhältnissen mit ihnen gemischt, krystallisiren (Hofacker, A. 106. 6).

Wismuthtriselenid.

Bi_2Se_3 ; MG. 651,61.

Durch Zusammenschmelzen von Bi und Se in passenden Verhältnissen und nochmaliges Schmelzen des ersten Produktes mit etwas Se erhielten Berzelius, später Schneider (P. A. 97. 480) eine metallglänzende schwarze Masse, SG. = 6,82, die sich leicht pulvern lässt und der Formel Bi_2Se_3 entspricht. Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von Bi entsteht dieselbe Verbindung als schwarzer amorpher Niederschlag, der durch Schmelzen auch als metallglänzender Körper erhalten werden kann.

Das von Fernandez (Zeitft. Kryst. 1. 499) als Guanajuatit bezeichnete Mineral von der Catarina-Grube in der Sierra de Santa Rosa, Guanajuato, Mexico, entspricht der Formel $2\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ (Freuzel, Jahrb.

Min. 1874. 225) oder richtiger Bi_2Se_3 , indem ein kleiner Theil Se durch S substituiert ist (Mallet, Silb. [3] 15. 294). Ein Wismuth-biselenid ist nicht bekannt.

Ob das von Fernandez und Navia (l. c.) als Silaonit bezeichnete Mineral wirklich Bi_3Se ist, oder ob es ein Gemenge von Bi_2Se_3 und Bi ist, wie Mallet (l. c.) vermuthet, ist nicht gewiss.

Selen und Kohlenstoff.

Der dem CS_2 entsprechende Selenkohlenstoff ist nur wenig bekannt, da Methoden zu seiner Darstellung fehlen. Nach Rathke (A. 152. 181) findet keine Bildung statt bei Einwirkung von Se auf glühenden C; beim Leiten von SeO_2 über glühenden C, wobei Se im statu nascendi sich befindet; beim Zusammenschmelzen von Se mit entwässertem Blutlaugensalz, wobei nach Wöhler CSe_2 und N entstehen sollen; auch nicht beim Erhitzen von P_2Se_5 und trockenem CCl_4 auf 200° , indem nur Lsg. von P_2Se_5 und beim Abkühlen Kryst. in schwarzen Nadeln erfolgt.

Bildung von CSe_2 beobachtete Rathke nur bei Einwirkung von feuchtem CCl_4 auf P_2Se_5 , indem zuerst aus P_2Se_5 mit H_2O H_3PO_4 und H_2Se gebildet werden und dann CSe_2 und HCl nach: $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{Se} = \text{CSe}_2 + 4\text{HCl}$ entstehen.

Darstellung. P_2Se_5 erh. man im vorderen Theile einer Verbrennungsröhre zur beginnenden Rothglut und lässt unter fortwährendem Durchleiten von H feuchtes CCl_4 darüberstreichen; das Dest. wird stets zurückgegeben, bis sein Vol. etwa nur 0,2 mehr beträgt, was ca. eine Woche erfordert. Die zuletzt übergegangene Flüss. wird mit H_2O geschüttelt, am Rückflusskühler mehrere Stunden mit H_2O gekocht, um gebildetes SeCl_4 zu zersetzen, sodann mit CaCl_2 getrocknet und dest.

Der bei ca. 90° siedende Antheil enthält am meisten CSe_2 ; doch beträgt der Gehalt nur 1,5 bis 2%, der Rest ist CCl_4 und C_2Cl_6 , indem bei der T., bei der die Darst. erfolgt, CCl_4 der Hauptsache nach in C_2Cl_6 und Cl_2 zerfällt, welches letzteres das SeCl_4 bildet.

Geruch der Flüss. sehr unangenehm, in grosser Verdünnung an CS_2 erinnernd, in grösserer Konzentration stechend und aufs heftigste zu Thränen reizend. Durch Kalilauge wird K_2Se , durch alk. KOH selenxanthogensaures Kalium $\text{CSe}(\text{SeK})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ in gelben verfilzten Nadeln gebildet.

Selen und Cyan.

Es sind zwei Verbindungen: Cyanmonoselen, $(\text{CN})_2\text{Se}$, und Cyantriselen, $(\text{CN})_3\text{Se}_3$, ferner die wasserstoffhaltigen Säuren $\text{CN} \cdot \text{Se} \cdot \text{H}$, Selenocyanwasserstoffsäure, auch Selenocycansäure genannt, und die Selenocyanursäure, $(\text{CN} \cdot \text{Se} \cdot \text{H})_3$, bekannt.

Cyanselen.

Cyanmonoselen.

$(\text{CN})_2\text{Se}$; MG. 130,83.

Linnemann (A. 70. 47) erhielt es aus Selenocyansilber, $\text{Ag}(\text{CN})\text{Se}$, durch Einwirkung von CN.J oder durch Zersetzung von Cyansilber AgCN , mit einer Lsg. von Bromselen in CS_2 . Nach Verneuil (A. ch. [6] 9. 289) entsteht es durch Erhitzen von Cyantriselen auf 108° im Vakuum. Es kryst. in Täfelchen, sublimirt krystallinisch, riecht stark zum Niesen reizend; sehr lösl. in H_2O , Alk., Ae., unlösl. in kaltem Chloroform und CS_2 . Durch kaltes H_2O wird es in Cyantriselen, $(\text{CN})_2\text{Se}_3$, $\text{NH}_4(\text{CN})\text{Se}$, H_2SeO_3 und CNH , durch kochendes H_2O in H_2SeO_3 , Se und CNH zerlegt. (Verneuil l. c.)

Cyantriselen.

$(\text{CN})_2\text{Se}_3$; Konstitutionsformel $\begin{matrix} \text{CN}.\text{Se} \\ \text{CN}.\text{Se} \end{matrix} > \text{Se}$; MG. 288,57.

Verneuil (A. ch. [6] 9. 289) erhielt die Verbindung beim Einleiten eines langsamen, mit Luft verd. Chlorstromes in eine Lsg. von 1 Thl. $\text{K}(\text{CN})\text{Se}$ in 10 Thln. H_2O . Dabei entsteht zuerst eine rothe Verbindung $(\text{CN})_2\text{Se}_3(\text{CN})\text{SeKH}_2\text{O}$, weiterhin eine gelbe Verbindung, $(\text{CN})_2\text{Se}_3$.

Kryst. aus Chloroform in goldgelben Tafeln, aus H_2O in Nadeln; die Lsgn. in Alk., Ae. zersetzen sich unter Abscheidung von Se. Beim Kochen mit H_2O zerfällt es nach: $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{CNH} + \text{SeO}_2 + 5\text{Se}$; bei Gegenwart von CaCO_3 bilden sich: $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 3\text{CaCO}_3 = 2\text{Ca}(\text{CNSe})_2 + \text{CaSeO}_3 + \text{Se} + 3\text{CO}_2$ in Vakuum auf 108° erh., gibt es Cyanmonoselen.

Verbindung mit $\text{K}(\text{CN})\text{S}$. Ausser durch Cl aus $\text{K}(\text{CN})\text{Se}$ entsteht $(\text{CN})_2\text{Se}_3(\text{CN})\text{SeKH}_2\text{O}$ auch beim Zusammenbringen der berechneten Mengen von $(\text{CN})_2\text{Se}_3$ und $\text{K}(\text{CN})\text{Se}$ in 90 % alk. Lsg. Die alk. Lsg. des Salzes zersetzt sich bald unter Bildung eines andern Salzes, $(\text{CN})\text{Se}-\text{Se}(\text{CN})(\text{CN})\text{SeK}$, dem auch eine Ammoniumverbindung entspricht, die durch Einwirkung von Cl auf $\text{NH}_4(\text{CN})\text{Se}$ erhalten wird; eine Natriumverbindung konnte nicht erhalten werden.

Wie Cl wirkt Br; J dagegen veranlasst nur die Bildung des rothen Doppelsalzes, nicht aber die von Cyantriselen. Zur Darstellung des Salzes mit J lässt Verneuil (Bl. [2] 41. 18) eine Lsg. von 93 Thln. J und 120 Thln. KJ in 100 Thln. H_2O in eine 10 % Lsg. von $\text{K}(\text{CN})\text{Se}$ giessen; dabei entsteht das genannte Salz, das noch 4 bis 5 % $(\text{CN})\text{J}$ enthält; das Filtr. scheidet glänzend rubinrothe Kryst. des gleichen Salzes aus. Geruch nach CNH und H_2Se , zersetzlich an feuchter Luft unter Bildung von Se und $\text{K}(\text{CN})\text{Se}$; bei 120° erfolgt Entwicklung von $(\text{CN})_2$; in Ae., Chloroform, CS_2 unlösl.; durch Alk. erfolgt Spaltung in Se und Perselenocyankalium, $\text{K}(\text{CN})_3\text{Se}_3$, das grosse, in Alk. lösl., widerlich riechende Kryst. darstellt, welche mit H_2O und in der Hitze sich zersetzen.

Selenocyanwasserstoff.**Selenocyansäure.**

H(CN)Se; MG. 105,85.

Diese gewöhnlich Selenocyansäure genannte Verbindung ist in freier Form so gut wie nicht bekannt. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit H_2S entsteht eine Lösung der Säure, die zur Entfernung von H_2S zum Kochen erh. werden kann, sauer reagiert, Hydroxyde und Carbonate absättigt, aber so wenig beständig ist, dass Konz. selbst im Vakuum unmöglich; Säuren scheiden aus ihr sofort Se ab. Einfache und Doppelsalze, auch Aether mit organischen Radikalen sind bekannt. Von letzteren erhielt Stolte (B. 1886. 1577) den Methyläther durch Einwirkung von Methyljodid auf K(CN)Se als leicht bewegliches, schwachgelbes Oel von intensiv widerwärtigem Geruche, Sied. 158° ; die Polymerisirung zu dem Cyanursäureäther gelang nicht.

Selenocyankalium.

K(CN)Se; MG. 143,88.

Von Berzelius 1820 (Schw. 31. 60) dargestellt.

Wie bei der Darstellung von Se aus Bleikammerschlamm angegeben, löst ziemlich konz. Lsg. KCN das Se auf (Wiggert, Verfahren von Petterson, Nilson), indem K(CN)Se entsteht. Statt KCN kann auch Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, benutzt werden, da aus ihm in höherer T. KCN entsteht. Nach Crookes (A. 78. 177) wird entwässertes Blutlaugensalz (3 Thle.) mit Se (1 Thl.) zusammengeschmolzen, die grünlich-schwarze, zerfliessliche Masse mit abs. Alk. mehrere Tage digerirt, in die filtr. Lsg., die K(CN)Se, KCNO und KCN enthält, CO_2 eingeleitet, um die beiden letztgenannten Salze zu zersetzen, und vom sich ausscheidenden $HKCO_3$ abfiltrirt; Alk., HCN und die Zersetzungsprodukte der HCNO werden abdest., der Rückstand, der freies Se enthält, mit H_2O gelöst, die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. Ueber Reinigung siehe auch Schiellerup (A. 109. 125).

Nadelförmige Kryst., reagirt stark alkalisch, schmilzt bei Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt wenig über 100° zersetzlich; in H_2O unter bedeutender T.-Erniedrigung lösl. Durch Säuren wird das Salz zersetzt in Se und HCN; durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen lässt sich eine Reihe von Selenocyanmetallen erhalten.

Doppelsalze. Cameron und Davy (Ch. N. 44. 63) haben folgende Salze beschrieben.

$K(CN)Se + HgCl_2$ durch Fällung einer Lsg. von K(CN)Se mit $HgCl_2$ (vergl. Crookes; A. 78. 177) zunächst als weisser Niederschlag entstehend, lösl. im Ueberschusse von K(CN)Se; bei Anwendung der betreffenden Mengen von $HgCl_2$ entsteht bleibender Niederschlag eines farblosen, krystallinischen Salzes, bei grösserer Menge von $HgCl_2$ ein gelbes Salz.

$K(CN)Se + HgBr_2$, in gleicher Art zu erhalten; lange flache prismatische glänzende Kryst.

$K(CN)Se + HgJ_2$, durch Lösen von HgJ_2 in alk. Lsg. von $K(CN)Se$ entstehend, farblose, perlmutterglänzende Kryst.; aus wässriger Lsg. dünne Tafeln, wösl. in kaltem H_2O , lösl. in heissem H_2O und Alk.

$K(CN)Se + Hg(CN)_2$, durch Fällung entstehend; mikroskopische, lange, feine Nadeln; in kaltem H_2O , Alk. wösl., in Ae. spurenweise; in warmem H_2O beträchtlich lösl.

$K(CN)Se + Hg(CNS)_2$, aus $K(CN)Se$ durch Erhitzen mit dem andern Salze in wässriger Lsg. entstehend; farblose, lange, prismatische Kryst.

$K(CN)Se + Hg(CNSe)_2$, durch Lösen des zweiten Salzes (vergl. dieses) in der heissen Lsg. des ersten entstehend; kryst. in langen, prismatischen sechsseitigen Kryst., lösl. in H_2O , wösl. in Alk.

Selenocyannatrium.

$Na(CN)Se$ entsteht nach Crookes (A. 78. 177) durch Absättigen der wässrigen Lsg. der freien Säure mit Na_2CO_3 ; kryst. im Vakuum in kleinen blätterigen Kryst.

Selenocyanammonium.

$(NH_4)(CN)Se$, von Cameron und Davy (Ch. N. 44. 63) durch Digestion von alk. Lsg. von $K(CN)Se$ mit $(NH_4)_2SO_4$ erhalten; sehr leicht zersetzlich; gibt beim Lösen in H_2O starke T.-Erniedrigung.

Salze des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn.

$Ca(CN.Se)_2$, sternförmig gruppierte Nadeln (Crookes).

$Sr(CN.Se)_2$, deutliche Prismen (Crookes).

$Ba(CN.Se)_2$, nicht in bestimmten Formen erhältlich (Crookes).

$Mg(CN.Se)_2$, gummiartige Masse (Crookes).

$Zn(CN.Se)_2$, luftbeständige Nadeln (Crookes).

Selenocyanblei.

$Pb(CNSe)_2$, von Crookes (l. c.) durch Füllen einer Lsg. von $K(CN)Se$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als citronengelber Niederschlag erhalten; in kochendem H_2O unter geringer Zersetzung lösl., daraus in schönen gelben Tafeln kryst.

Selenocyankupfer.

$Cu(CNSe)_2$, von Crookes (l. c.) durch Füllen einer Lsg. von $K(CN)Se$ mit $CuSO_4$ als bräunlicher Niederschlag erhalten.

Selenocyansilber.

$AgCNSe$, aus $KCNSe$ durch $AgNO_3$ als weisser käsiger Niederschlag, durch ammoniakalische Lsg. von $AgNO_3$ in kleinen atlasglänzen-

den Kryst., in H_2O unlösl., in wässrigem NH_3 und kalten verd. Säuren fast unlösl.; konz., nicht oxydirend wirkende Säuren scheiden beim Erwärmen Se ab (Crookes).

Selenocyanquecksilber.

$Hg_2(CNSe)_2$, Mercurosalz, entsteht nach Cameron und Davy (l. c.) durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$ mit $K(CN)Se$ als olivengrüner Niederschlag.

$Hg(CNSe)_2$, Mercurisalz, bildet sich nicht durch Fällung von $HgCl_2$ mit $K(CN)Se$, sondern es entsteht das oben beschriebene Doppelsalz (Crookes l. c.); aus $Hg(C_2H_3O_2)_2$ erhielten Cameron und Davy (l. c.) $Hg(CNSe)_2$ als weisse verfilzte Masse, sehr wllös. in kaltem H_2O , llösl. in Alkalicyaniden, Sulfocyaniden, Selenocyaniden, damit Doppelsalze gebend; am Lichte dunkelt es nach, zersetzt sich bei starkem Erhitzen, wie Quecksilberrhodanid, zu einer voluminösen Masse; in heisser Lsg. von $HgCl_2$ lösl.; daraus kryst. das Doppelsalz von Crookes.

Selenocyanplatinkalium.

$PtK_2(CNSe)_6$ erhielten Clarke und Dudley (Sill. [3] 16. 199) durch Vermischen der alk. Lsgn. von $PtCl_4$ und $K(CN)Se$; kryst. in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Tafeln, im reflektirten Lichte schwarz, im durchgehenden roth; SG. bei $10,2^\circ = 3,77$.

Das entsprechend zusammengesetzte Goldsalz ist sehr zersetzlich, nicht rein darstellbar (Clarke und Dudley).

Selenocyanursäure.

Diese der Cyanursäure analoge Verbindung entsteht nach Stolte (B. 1886. 1577) durch Einwirkung von Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ auf Na_2Se und scheidet sich auf Zusatz von Säuren als röthliche amorphe Substanz aus; der Methyläther $(CNSeCH_3)_3$ ist ein gelber Körper vom S. = 174° .

Selen und Zinn.

Zinnselenür, $SnSe$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Sn und Se unter Feuererscheinung als hellgraue, metallglänzende, grossblättrig krystallinische, leicht spaltbare Masse (Berzelius; Uelsmann, A. 116. 124; Ditte, C. r. 96. 1790); schmilzt bei Rothglut, gibt schwach grünen Dampf, lässt sich dest. und gibt beim Erstarren Kryst. von bläulichem Metallglanz; im Wasserstrome dissociirt es etwas weniger als SnS ; SG. bei $0^\circ = 6,179$ (Ditte l. c.).

Auch durch Einwirkung von fein gepulvertem Se auf geschmolzenes wasserfreies $SnCl_2$ nach: $2SnCl_2 + Se = SnSe + SnCl_4$ und Waschen der erkalteten Kryst. mit verd. HCl zur Entfernung des $SnCl_2$ (Schneider, P. A. 127. 624).

Durch Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von $SnCl_2$ fällt ein dunkelbrauner Niederschlag, der getrocknet ein zartes schwarzes Pulver darstellt, in H nicht schmilzt, auch nicht zersetzt wird, in Alkalien und

Schwefelalkalien lösl. ist und gleichfalls der Formel SnSe entspricht (Uelsmann l. c.).

Bei Luftzutritt erh. gibt es Se und SnO_2 ; in R_2S und R_2Se lösl.; in Alkalien ist das durch Fällung erhaltene lösl., das durch Schmelzen dagegen selbst beim Kochen fast nicht; sied. HCl entwickelt H_2Se ; HNO_3 gibt beim Erwärmen H_2SeO_3 und SnO_2 ; J zersetzt es nach: $2\text{SnSe} + 4\text{J} = \text{SnJ}_4 + \text{SnSe}_2$ (Schneider l. c.).

Zinnselenid, SnSe_2 , entsteht durch Fälln einer Lsg. von SnCl_4 mit H_2Se als dunkelorangebrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen hellrothbraun ist (Berzelius); durch Zusammenreiben von 5 Thln. J mit 8 bis 10 Thln. SnJ_2 , Zusetzen von 4 Thln. SnSe und soviel CS_2 , dass eine breiige Masse entsteht; CS_2 zieht SnJ_4 aus, SnSe_2 bleibt zurück (Schneider); aus Sn im Seldampf entsteht es nicht (Schneider, Uelsmann), obwohl Little (A. 112. 211) es so erhalten haben will. Dunkel rothbraunes, undeutlich krystallin. Pulver; SG. 4,85; von H_2O , verd. Säuren nicht verändert, kaum von sied. HCl , durch heisse HNO_3 allmählich, von Königswasser leicht gelöst, auch von konz. H_2SO_4 ; mit J zusammengeschmolzen, auch mit J in CS_2 gelöst, gibt es SnJ_4 und Se (Schneider); im Wasserströme erh., geht es in SnSe über; lösl. in Alkalien und Schwefelalkalien (Berzelius; Uelsmann l. c.), auch in Selenüren (Ditte l. c.); gibt damit Selenosulfo- und Selenostannate.

$\text{SnSe}_2\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, beim Kochen von Zinnfeile und Se in einer Lsg. von K_2S sich bildend; durchsichtige, hellgelbe Oktaeder, in H_2O mit rother Farbe lösl.; sehr veränderlich an der Luft; zersetzt sich unter Abscheidung von kryst. Se . (Uelsmann; Ditte).

$\text{SnSe}_2\text{K}_2\text{Se} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen einer Lsg. von K_2Se mit SnSe_2 und Abdampfen im Vakuum erhalten; die Kryst. sind noch zersetzlicher als die des vorigen Salzes, beim Auflösen bleibt schwarzes Se zurück (Ditte).

$\text{SnSe}_2\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, erhalten wie das Kaliumsalz; diesem ganz ähnlich.

$3\text{SnSe}_2(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von SnSe_2 in kaltem NH_4SH und Abdampfen der Lsg. im Vakuum in kleinen gelbrothen, sehr zersetzlichen Blättchen erhalten (Ditte).

Selen und Metalle.

Allgemeines über Selenmetalle siehe bei H_2Se .

Selenkalium.



Nach den Versuchen von Berzelius entsteht K_2Se beim Erhitzen von K_2SeO_3 oder K_2SeO_4 mit H oder C ; auch durch Vereinigung von metall. K mit Se unter Feuererscheinung; die stahlgraue, krystallin. Verbindung enthält mehr als 1 At. Se . Wird ein Ueberschuss von K angewendet, so steigert sich die Heftigkeit der Reaktion bis zur Explosion.

Rathke (A. 152. 181) konnte durch Glühen einer mit Kohle eingedampften Lsg. von K_2SeO_3 , wie Wöhler, auch Dean (J. 1855. 596) angegeben hatten, fast gar kein K_2Se erhalten, indem die von der Kohle zurückgehaltene Feuchtigkeit Oxydation des K_2Se und Bildung von Polyselenid, K_2Se_x , veranlasste.

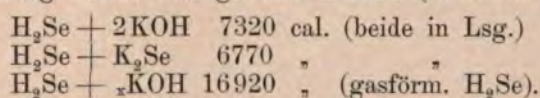
Fabre (C. r. 102. 613) hat durch Einwirkung von H_2Se auf konz. Lsg. von KOH bei Ausschluss des O der Luft durch N kryst. Kaliumselenid mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser erhalten, indess wasserfreies K_2Se sehr schwierig und niemals rein dargestellt werden konnte.

$K_2Se, 19H_2O$ entsteht nach Fabre (l. c.) bei Anwendung von 1 Thl. KOH auf 5 Thle. H_2O als farblose, sehr veränderliche Krystallmasse.

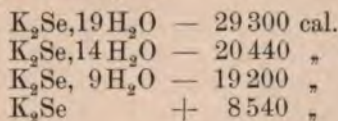
$K_2Se, 14H_2O$ bildet sich in konz. Lsg. (3 Thle. KOH auf 1 Thl. H_2O) als lange biegsame Nadeln.

$K_2Se, 9H_2O$ entsteht beim Einleiten von H_2Se in sehr konz. Kalilauge; dabei bildet sich anfangs ein Niederschlag, der sich wieder löst, indem die Flüss. sich erh.; beim Abkühlen scheiden sich feine Krystallnadeln aus, die an der Luft sehr veränderlich sind.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. 102. 703) für



Die Lösungswärme beträgt für



Selennatrium.



Die Vereinigung von Na und Se erfolgt in höherer T. unter Feuererscheinung, doch erhält man schwer ein reines Produkt. Durch Einleiten von H_2Se in konz. Natronlauge erhielt Uelsmann (A. 116. 127) einen kryst. Brei von Na_2Se (vergl. Fabre), der sich beim Erwärmen löste, und beim Abkühlen schieden sich lange, breite, farblose Kryst. aus. Durch Reduktion von Na_2SeO_3 mit C entsteht Na_2Se_2 (Jackson, B. 7. 1277).

Auf gleiche Weise, wie die Kaliumselenide, erhielt Fabre (C. r. 102. 613) die folgenden Salze.

$Na_2Se, 16H_2O$ entsteht, wenn H_2Se in raschem Strome durch eine Lsg. von 1 Thl. NaOH in 4 Thln. H_2O geleitet wird; lange kryst. Nadeln, die bei 40° im Krystallwasser schmelzen; an der Luft entstehen daraus Na_2CO_3 , Se und Na_2SeO_3 .

$Na_2Se, 9H_2O$ entsteht bei Anwendung einer Lsg. von 3 Thln. NaOH auf 1 Thl. H_2O ; farblose Kryst.

$\text{Na}_2\text{Se}, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus den beiden andern Salzen durch Zugabe von festem NaOH ; feine weisse Nadeln.

Na_2Se entsteht aus dem Salze mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 400° , geschmolzen röthlichbraun, in der Kälte eine ausnehmend harte, anscheinend kryst., zerfliessliche Masse, die stets Silicate und Aluminate enthält.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. 102. 703) für $\text{H}_2\text{Se} + 2\text{NaOH}$ 7600 cal. (beide in Lsg.), für $\text{H}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{Se}$ 7120 cal. (beide in Lsg.) und für $\text{H}_2\text{Se} + \text{NaOH}$ 16720 cal. (gasförm. H_2Se).

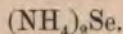
Die Lösungswärme für $\text{Na}_2\text{Se}, 16\text{H}_2\text{O}$ — 22000 cal., für $\text{Na}_2\text{Se}, 9\text{H}_2\text{O}$ — 10590 cal., für $\text{Na}_2\text{Se}, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — 7860 cal. und für $\text{Na}_2\text{Se} +$ 18620 cal.

Selenlithium.



Das von Fabre (C. r. 102. 703) auf gleiche Weise wie die Kalium- und Natriumverbindungen, dargestellte Lithiumsalz ergab als Bildungswärme für $(\text{Li}_2 + \text{Se}) +$ 90600 cal. und für $\text{H}_2\text{S} + \text{LiOH}$ 16880 cal.; die Lösungswärme für $\text{Li}_2\text{Se}, 9\text{H}_2\text{O}$ — 1220 cal. und für $\text{Li}_2\text{Se} +$ 10660 cal.

Selenammonium.



Gasförmiger H_2Se und NH_3 vereinigen sich im Verhältniss von 1 zu 2 Vol. unter Bildung einer weissen Masse von $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$; ist H_2Se im Ueberschuss, so vereinigen sich gleiche Vol. der beiden Körper zu $(\text{NH}_4)\text{SeH}$, Ammoniumhydroselenid. Beide Verbindungen erleiden an der Luft unter Ausscheidung von Se Zersetzung (Bineau, A. ch. 67. 229). Die Wärmeentwicklung bei der Bildung dieser Körper beträgt nach Fabre (C. r. 102. 703) für H_2Se -Gas $+ \text{NH}_3$ in Lsg. 15950 cal., $\text{H}_2\text{Se} + 2\text{NH}_3$ beide in Lsg. 6600 cal., $\text{H}_2\text{Se} + (\text{NH}_4)_2\text{Se}$ beide in Lsg. 7000 cal., die Bildung aus den Elementen ($\text{Se}, \text{N}^2, \text{H}^8$) 44480 cal. und ($\text{Se}, \text{N}, \text{H}^5$) 28850 cal., die Lösungswärme von $(\text{NH}_4)\text{SeH}$ = — 4990 cal.

Selen und Calcium.



Nach Berzelius (Schw. 23. 443) gelingt es nicht, eine reine Verbindung der beiden Elemente zu erhalten. Aus CaCl_2 scheidet sich auf Zusatz von K_2Se ein fleischrother Niederschlag ab; durch Glühen von CaO mit Se entsteht eine hellbraune Masse; Kalkwasser, bei Luft-ausschluss mit H_2Se gesättigt, liefert dunkelbraune Kryst.

Fabre (C. r. 102. 1469) erhielt durch Einwirkung von H bei Dunkelrothglut aus CaSeO_4 CaSe , das bei Vermeidung zu hoher T. als weisse, an der Luft sehr veränderliche und sich roth färbende Substanz erscheint; unlösl. in H_2O ; zeigt nach Belichtung keine Phosphoreszenzerscheinungen wie CaS .

Die Bildungswärme berechnet sich für $(\text{Ca, Se}) = + 39,0 \text{ Cal.}$,
für $(\text{CaO, H}_2\text{Se}) = + 4,88 \text{ Cal.}$

Wahrscheinlich existiren auch CaSe , H_2Se und Mehrfach-Selen-
calcium (Berzelius).

Selen und Strontium.

SrSe wurde von Fabre (l. c.) wie CaSe erhalten.

Die Bildungswärme berechnet sich für $(\text{Sr, Se}) = + 43,88 \text{ Cal.}$,
für $(\text{SrO, H}_2\text{Se}) = + 10,29 \text{ Cal.}$

Durch Mehrfach-Selenkalium entsteht in Strontiumsalzen ein fleisch-
rother Niederschlag (Berzelius).

Selen und Barium.

BaSe wird durch Reduktion von BaSeO_3 mit H oder C in Glüh-
hitze als in H_2O lösl. weisser, zersetzlicher Körper erhalten (Berzelius).

Fabre berechnet die Bildungswärme für $(\text{Ba, Se}) = + (z - 54,35) \text{ Cal.}$,
wobei z die unbekannte Bildungswärme des BaCl_2 bedeutet; für
 $(\text{BaO, H}_2\text{Se}) = + 10,13 \text{ Cal.}$

Selen und Beryllium.

Beide Elemente vereinigen sich unter Feuererscheinung zu spröden,
auf dem Bruche grauen, kryst. Massen; unlösl. in H_2O (Wöhler); durch
 $(\text{NH}_4)\text{HSe}$ werden Berylliumsalze fleischroth gefällt (Berzelius).

Selen und Magnesium.

Magnesiumsalze geben mit K_2Se einen fleischrothen Niederschlag,
aus dem beim Glühen Se entweicht. MgO in H_2O suspendirt löst sich
beim Einleiten von H_2Se (Berzelius).

Selen und Zink.

ZnSe .

Nach Berzelius gelingt die Darstellung durch Zusammenschmelzen
nur theilweise, durch Erhitzen von Zn in Selendampf erfolgt Ver-
einigung unter Explosion.

Margottet (C. r. 84. 1293) beobachtete wohl Bildung von ZnSe
beim Erhitzen der beiden Elemente; doch ist das Erhitzen von Zn in
einem Strome von H_2Se vorzuziehen.

Zitronengelber Körper (Berzelius); sublimirt in einem langsamen
Strome von H bei lebhafter Rothglut in röthlichgelben Kryst., SG. 5,40
(Margottet l. c.).

Aus Lsgn. von Zinksalzen fällt K_2Se einen blassrothen Nieder-
schlag, der vielleicht ZnSe , H_2Se ist (Berzelius).

Selen und Cadmium.

CdSe.

Nach Little (A. 112. 211) entsteht CdSe durch Vereinigung von Cd und Selendampf unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, und stellt unter Borax geschmolzen einen schwarzgrauen, kryst. Regulus ähnlich der Zinkblende dar; SG. = 5,79. Margottet (l. c.) erhielt CdSe wie ZnSe, nur bei niedrigerer T. als schwarze, nicht reguläre Kryst., die in zwei senkrechten Richtungen gestreift sind; je nach der Dicke der Kryst. ist die Körperfarbe gelb bis blutroth; SG. 5,80. Durch Füllen von CdCl₂ mit H₂Se entsteht nach Uelsmann (A. 116. 122) ein dunkelbrauner Niederschlag, in HCl unter Entwicklung von H₂Se lösl.

Die Bildungswärme für durch Zusammenschmelzen erhaltenes kryst. CdSe beträgt nach Fabre (C. r. 103. 345) 26 000 cal.; für durch Fällung erhaltenes amorphes CdSe 22 900 cal.

Selen und Blei.

PbSe.

Ueber Vorkommen in der Natur (Clausthalit) vergl. Se; neuerer Zeit auch in trachytischen Gesteinen in Cacheuta bei Mendoza, Argentinien, gefunden (Stelzner, Min. Mitth. 1873. 254).

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente von Berzelius als graue, poröse Masse erhalten; unter Borax geschmolzen kleine reguläre Kryst., SG. 8,154, (Little; A. 112. 212).

Die Bildungswärme findet Fabre (C. r. 103. 345) für kryst. PbSe = 15 760 cal., für durch Fällung mit H₂Se entstandenes amorphes PbSe = 12 960 cal.

Selen und Thallium.

Tl₂Se.

Entsteht nach Carstanjen (J. pr. 102. 65 und 129) durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in, der Formel Tl₂Se entsprechenden Mengen ohne Feuererscheinung; unter Feuererscheinung (Lamy, Crookes); durch Einleiten von H₂Se in Lsgn. von Tl₂O (Kuhlmann, Bl. [2] 1. 330). Schwarze, leicht schmelzbare, schlackig-blasig erstarrende Masse; hart und spröde; auf dem frischen Bruche sehr lebhaften Metallglanz zeigend, wird es an der Luft bald missfarbig; S. 340° (Kuhlmann). Wird von H₂O nicht, von verd. H₂SO₄ nur in der Wärme unter Bildung von H₂Se angegriffen. Die Bildungswärme des durch Zusammenschmelzen erhaltenen Tl₂Se beträgt nach Fabre (C. r. 103. 345) 17 720 cal.; die des durch Fällung von Tl₂CO₃ mit H₂Se erhaltenen 14 720 cal.

Ein Selenid von der Formel Tl₂Se₃ konnte Carstanjen (l. c.) nicht rein erhalten. Wird mehr als 1 At. Se (jedoch weniger als 3 At.) auf 2 At. Tl verwendet, so entsteht eine in strahlend gruppirten

Säulen kryst. Masse, die an der Luft haltbar, von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen, von konz. H_2SO_4 in der Wärme unter Entwicklung von SO_2 und Abscheidung von Se zersetzt wird.

Selen und Kupfer.

Cu_2Se . Kupferselenür.

Findet sich in der Natur als sehr selten vorkommender krystallin. Anflug auf Kalkspathklüften in Skrikerum, Schweden, und Lerbach am Harze, von Haidinger Berzelin genannt. Entsteht nach Berzelius durch Erhitzen von Kupferspänen mit Se unter Feuererscheinung als schwarze bis stahlgraue Masse; durch Kochen der Lsgn. von Cuprisalzen mit SO_2 und Se als schwarzes Pulver (Parkmann, Sill. [2] 33. 334); das natürliche Cu_2Se ist silberweiss; SG. 6,71.

Die Bildungswärme für Cu_2Se Kryst. beträgt nach Fabre (C. r. 103. 345) 20 840 cal.

CuSe . Kupferselenid.

Entsteht nach Berzelius durch Fälln von Cuprisalzen mit H_2Se als schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen stahlgrau wird; nach Little (A. 112. 211) durch Einwirkung von Selendampf auf glühendes Cu als grünlichschwarze geschmolzene Masse vom SG. 6,665, die in der Hitze die Hälfte des Se verliert und in Cu_2Se übergeht.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. 103. 345) für durch Fällung erhaltenes amorphes CuSe 9700 cal.

Natürlich vorkommende Selenide von Cu und Pb sind mehrere bekannt; so ein von Pisani (C. r. 88. 391) aus den Anden von Peru beschriebenes Mineral, das am besten der Formel $(\text{Cu}_2, \text{Pb})_3\text{Se}_2$ entspricht; der Zorgit (vergl. Se, Vorkommen) von sehr wechselnder Zusammensetzung, ist wahrscheinlich ein Gemisch der isomorphen Cu_2Se und PbSe . Der Crookesit von Skrikerum enthält Se, Cu, Tl und kleine Mengen von Ag.

Selen und Silber.

Ag_2Se .

Findet sich natürlich in Tilkerode, Harz, derb und in dünnen Platten von körniger Struktur, eisenschwarz, stark glänzend.

Entsteht durch Zusammenschmelzen von Se und Ag oder durch Fälln einer Lsg. von AgNO_3 mit H_2Se ; gefälltes Ag_2Se ist ein schwarzes, nach dem Trocknen graues Pulver, das in Rothglut ohne Verlust von Se zur silberweissen Masse schmilzt (Berzelius). Durch Erhitzen von Ag mit überschüssigem Se bei Luftabschluss entsteht nach Berzelius eine graue geschmeidige, unter Rothglut schmelzende Masse von Ag_2Se_2 , die an der Luft erh. Se abgibt und in Ag_2Se übergeht.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für durch Schmelzen erhaltenes, kryst. Ag_2Se 4720 cal., für durch Fällung entstandenes amorphes 2480 cal.

Selen und Quecksilber.

HgSe.

Findet sich in der Natur derb und in feinkörnigen Aggregaten in Clausthal u. a. O. am Harze, nach Tiemann, der es erst 1829 entdeckte, Tiemannit genannt; SG. 7,1 bis 7,4. Entsteht nach Uelsmann (A. 116. 126) durch Erhitzen von Se und Hg, auch durch anhaltendes Einleiten von H_2Se in eine Lsg. von HgCl_2 . Sublimiert als graue, metallglänzende, kryst. Masse, SG. 8,877 (Berzelius), in violetten bis purpurfarbigen regulären Kryst. (Little, A. 112. 211), in dunkel stahlfarbenen Octaedern (Uelsmann, A. 116. 122); in HNO_3 lösl. als HgSeO_3 .

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. HgSe 19 900 cal., für amorphes 16 000 cal.

Ein Mercuroselenid Hg_2Se , das von Little (A. 112. 211) angeblich erhalten wurde, existiert nicht (Uelsmann l. c.).

Doppelverbindungen mit HgO und HgCl_2 erhielt Uelsmann (Selenverbindungen. Göttingen, 1860), und zwar $2\text{HgSe}, \text{HgCl}_2$ durch Fällen von überschüssiger Lsg. von HgCl_2 mit K_2Se oder durch Einleiten von H_2Se bis zur Bildung eines weissen Niederschlages. Durch Behandlung mit NaOH geht das Selenochlorid in schwarzes Oxydselenid $2\text{HgSe}, \text{HgO}$ über, das beim Erhitzen in HgSe und Hg neben O zerfällt.

Ein Quecksilberbleiselenid von der Formel $(\text{Hg}, \text{Pb})\text{Se}$ ist als Lerbachit vom Harze bekannt.

Selen und Cerium.

Entsteht durch Glühen von Cerselenit im Wasserstoffstrom als bräunliches, nach H_2Se riechendes Pulver; gibt an der Luft erh. SeO_2 ; Säuren lösen es unter Entwicklung von H_2Se (Berzelius).

Selen und Aluminium.

Eine reine Verbindung der beiden Elemente ist nicht bekannt. Nach Wöhler verbinden sie sich in Glühhitze unter Feuererscheinung zu einem schwarzen Pulver, das an der Luft H_2Se abgibt und von H_2O unter Abscheidung von Se und Entwicklung von H_2Se zersetzt wird.

Selen und Indium.

Die Bildungswärme für durch Zusammenschmelzen erhaltenes kryst. InSe beträgt nach Fabre (l. c.) 40 400 cal., für durch Fällung erhaltenes amorphes 34 000 cal. Nähere Angaben über Eigenschaften fehlen.

Selen und Mangan.

Die Bildungswärme für kryst. MnSe beträgt nach Fabre (l. c.) 31 140 cal., für amorphes 27 500 cal. Nähere Angaben über Eigenschaften fehlen.

Selen und Eisen.**FeSe.**

Durch Erhitzen von Eisenfeile im Selendampf erhielt schon Berzelius ein graugelbes, metallglänzendes, sprödes Produkt, das von HCl unter Entwicklung von H_2Se zerlegt wird; die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Nach Divers und Shimidzu (Soc. 47. 441) entsteht beim Erhitzen der beiden Elemente im Graphittiegel im Windofen ein Produkt, das nach dem Erstarren völlig dem gewöhnlichen Schwefeleisen ähnlich sieht, gegen verd. Säuren wenig empfindlich ist, jedoch gepulvert in der Wärme mit HCl einen konstanten Strom von H_2Se entwickelt. Bei der Darstellung geht der grösste Thl. Se verloren, das Produkt hat deshalb keine gleiche Zusammensetzung, sondern enthält Fe, FeSe, aber auch $FeSe_2$.

Die Bildungswärme für kryst. FeSe ist nach Fabre (l. c.) = 18440 cal., für amorphes 15620 cal.

Aus Eisenoxydulsalzen fällt H_2Se einen violettenbraunen, aus $Fe(C_2H_3O_2)_2$ einen schwarzen Niederschlag; Eisenoxydsalze werden zuerst reduziert, dann ebenso gefällt; in Alkalien, $(NH_4)_2S$ unlösl., in Säuren, auch Essigsäure, lösl. (Reeb, J. Pharm. [4] 9. 173).

 Fe_2Se_3 .

Entsteht nach Little (A. 112. 211) beim Schmelzen von FeSe mit überschüssigem Se unter Borax als graugelbe, metallische, leicht zu pulvernde Masse; SG. 6,38; an der Luft veränderlich.

 $FeSe_2$.

Bildet sich nach Berzelius beim Erhitzen von FeSe mit Se in einer Retorte, bis kein Se mehr fortgeht; wird von HCl nicht gelöst; gibt in hoher T. Se ab.

Selen und Kobalt.**CoSe.**

Nach Berzelius entsteht beim Erhitzen der beiden Elemente eine dunkelgraue, metallglänzende, schmelzbare Masse. Little (A. 112. 211) erhielt durch Erhitzen von Co im Selendampf CoSe als spröde, schwerschmelzbare Masse, SG. 7,65, welches unter Borax geschmolzen einen gelben kryst. Regulus gibt.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. CoSe 19280 cal., für amorphes 15200 cal.

Selen und Nickel.**NiSe.**

Entsteht nach Little (l. c.) durch Erhitzen von Ni im Selendampf und Schmelzen der entstandenen silberweissen Masse unter Borax als goldgelbe, vollkommen kryst. Verbindung vom SG. 8,46.

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (l. c.) für kryst. NiSe 18420 cal., für amorphes 14800 cal.

Selen und Chrom.

Moissan (C. r. 90. 817) erhielt Cr_2Se_3 aus Cr_2Cl_6 oder Cr_2O_3 durch Erhitzen in H_2Se oder Selendampf, der durch H oder N mitgerissen wird, als schwarze, glänzende kryst. oder schwarzbraune amorphe Masse, die durch längeres Glühen in H in CrSe , Chromselenür, ein schwarzes, leicht verglimmendes Pulver, verwandelt wird.

Selen und Molybdän.

Nach Uelsmann (A. 116. 125) färbt sich eine Lsg. von Ammoniummolybdänat beim Sättigen mit H_2Se dunkelbraun, und Säuren fällen daraus braunes MoSe_3 , das jedoch nicht rein erhalten wurde.

Selen und Wolfram.

Nach Uelsmann (Selenverbindungen. Göttingen, 1860) bildet sich durch Sättigen von Natriumwolframat mit H_2Se und Zersetzen des Selenosalzes mit HCl ein schwarzer Niederschlag von WoSe_3 , der zu glänzend schwarzen Stücken eintrocknet und durch Erhitzen in WoSe_2 übergeht; lösl. in Alkalien, Schwefel- und Selenalkalien.

Selen und Gold.

Aus einer Lsg. von AuCl_3 wird nach Uelsmann (A. 116. 125) durch H_2Se ein schwarzer Niederschlag Au_2Se_3 gefällt; SG. 4,65 bei 22° ; beim Glühen entweicht Se, das auch durch HNO_3 daraus gelöst wird; am Lichte zersetzlich unter Abscheidung von Au.

Eine Verbindung $\text{AuCl}_3, \text{SeCl}_4$ entsteht nach Lindet (C. r. 101. 1492) auf Zusatz von AuCl_3 zu einer Lsg. von SeCl_4 in AsCl_3 in Form von orangerothen, tafelförmigen Kryst.

Selen und Platin.

Nach Berzelius vereinigen sich die beiden Elemente unter Feuererscheinung zu einem grauen unschmelzbaren Pulver, dessen Formel nicht sicher festgestellt ist.

von Sommaruga.

Tellur.

Te.

AG. nach Stas und Meyer-Seubert 127,70; nach Brauner muss dasselbe gegen 124 betragen, und ist alles Te, das als rein gilt, mit einem anderen Element von höherem AG. verunreinigt. MG. in hoher T. entsprechend Te_2 .

Geschichtliches. Te wurde 1782 von Müller von Reichenstein in siebenbürgischen Golderzen entdeckt, von Klaproth 1798 (Beiträge zur chem. Kenntniss d. Mineralkörper. 3. 1; Crell, Ann. 1. 91; Gilb, 12. 246) näher untersucht und Te benannt.

Die meisten Tellurverbindungen sind von Berzelius (Schw. 6. 311 und 34. 78. P. A. 28. 392 und 32. 1 und 577) dargestellt und untersucht worden.

Vorkommen: Te ist ein seltenes Element und sein Vorkommen auf wenige Fundorte beschränkt. Gediegen Te findet sich, etwas Au und Fe enthaltend, in Facebay bei Zalathna in Siebenbürgen, auch in den Gruben Keystone und Mountain Lion im Magniola-Revier, Colorado (Genth, D. 227. 98); Tellurit (TeO_2) an den gleichen Orten Siebenbürgens, Amerikas; Tellurblei oder Altail in der Grube Sawodinsky am Altai, Calaveras-Gebiet in Californien; Coloradoit oder Quecksilbertellur in Colorado; Tellursilber oder Petzit am Altai und in Siebenbürgen; Schrifterz, $\text{Ag}_2\text{Te}_3 + \text{AuTe}_3$ in Siebenbürgen und Californien; Blättertellur $(\text{Au, Pb})_2(\text{Te, S, Sb})_3$ in Siebenbürgen; Tetradymit ($2\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{S}_3$) bei Schemnitz in Ungarn, Virginien und Nord-Carolina; Arsenotellurit ($2\text{TeS}_2, \text{As}_2\text{S}_3$) (Hannay, Ch. N. 27. 318) in Virginien; Magnolit Hg_2TeO_4 und Ferrotellurit FeTeO_4 in Colorado (Genth, Zeitft. Kryst. 2. 7). In Mexiko und Bolivia finden sich ged. Te, Hessit (Ag_2Te), Petzit, Altail, Melonit (Ni_2Te_3), Calaverit (AuTe_3), Montanit ($\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) (Burkart, Jahrb. Min. 1873. 476); auch in Californien, Nord-Carolina, Montana (Genth, Sill. [2] 44. 306). In Japan findet sich orangerother S, der 0,17 Te, 0,06 Se und 0,01 As enthält (Divers und Shimidzu, Ch. N. 48. 284).

Darstellung. Aus Tellurwismuth (Tetradymit) durch vorsichtiges Glühen des mechanisch gereinigten Minerals mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 und Kohle, welche letztere durch Verkohlung von der Masse beigemengtem Olivenöl oder Weinstein dargestellt werden kann, oder als solche

zugesetzt wird. Die bei möglichstem Abschlusse der Luft erkaltete Masse wird mit ausgekochtem, luftfreiem H_2O ausgezogen, hiedurch K_2Te in Lsg. überführt, während Bi als Metall zurückbleibt. Aus der weinrothen Lsg. des K_2Te fällt beim Durchleiten eines Luftstromes Te als graues Metallpulver nieder. Dies enthält, wenn in dem Mineral Se vorhanden war, dieses sowie Spuren von Ca, Mn, Fe u. s. w., es ist jedoch frei von S (Berzelius).

Aus Tellursilber durch Dest. im Chlorstrome, wobei AgCl zurückbleibt, $TeCl_4$ sich verflüchtigt; aus der mit HCl bereiteten Lsg. des letzteren wird Te durch $KHSO_3$ gefällt; enthält gewöhnlich kleine Mengen von Se. Auch durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Tellursilber mit 1 Thl. Salpeter und 1,5 Thln. K_2CO_3 im Silbertiegel, Ausziehen der Masse mit H_2O , wobei Ag zurückbleibt, K_2TeO_4 in Lsg. geht, und Reduktion des durch Beimengen von Kohle und Eindampfen in feste Form gebrachten Salzes. Weiteres Verfahren wie bei Tellurwismuth (Berzelius). Durch Behandlung von Tellursilber mit HNO_3 kann Ag gelöst werden, die im Rückstande enthaltene H_2TeO_3 mit K_2CO_3 und Öl durch Glühen zu K_2Te reduziert werden (Berzelius).

Aus Blättertellur durch Ausziehen der Sulfide mit heisser HCl, Oxydation des aus Tellurgold bestehenden Rückstandes mit HNO_3 , Abdampfen der vom Au abgegossenen Lsg. zur Trockene und Fällen des Te mit $KHSO_3$ (Berthier, A. ch. 51. 156).

Ueber Darstellungsmethoden vgl. auch Gersdorf und Kölreuter (N. Tr. 8. 2, 285. Schw. 62. 213).

Zur Darstellung von Te im grösseren Maasstabe können wohl nur die sogen. Tellurschliche, d. i. fein gepochte Tellurerze, in Betracht kommen. Nach A. Löwe (J. pr. 60. 163) werden zuerst durch verd. HCl die vorhandenen Karbonate gelöst; die darin unlösl. Masse, die nach Schrötter (Wien. Ak. Anz. 1872. 89) oft nur 38% des ursprünglichen Schliches beträgt, wird in das dreifache Gewicht konz. H_2SO_4 eingetragen, und nachdem die erste von selbst eintretende Reaktion vorüber ist, wird in gusseisernen Kesseln zum Kochen erh., bis kein SO_2 mehr entweicht. Die mit H_2SO_4 behandelte Masse wird in salzsäurehaltiges H_2O eingetragen, dadurch das Ag_2SO_4 in unlösl. AgCl verwandelt, die gebildete H_2TeO_3 gelöst, und aus dem Filtrat Te durch Zn gefällt. Solches Rottellur enthält Sb, As, Cu und Pb. Aus dem in HCl unlösl. Rückstande wird Au und Ag gewonnen (vergl. Schwarz, D. 186. 29). Schrötter (l. c.) hat das Verfahren in der Weise modifiziert, dass er die mit verd. HCl behandelten Schliche mit Königswasser behandelt, wodurch Au in die Lsg., Ag von vornherein in den Rückstand, der aus $PbCl_2$, Quarz, $SbOCl$ und etwas H_2TeO_3 besteht, eingeht. Aus der Königswasserlsg. wird nach dem Abdampfen des Säureüberschusses zuerst Au mit $FeSO_4$ oder nach einer späteren Angabe (Wien. Ak. Anz. 1872. 135) durch Pb gefällt, aus dem Filtrate endlich mit Zn das Te ausgeschieden. Auch das so gewonnene Te ist niemals rein. Shimosé (Ch. N. 49. 26) verarbeitet Bleikammerschlamm, indem zunächst der eigentliche Schlamm von der darüber stehenden gelben Flüss., die gleichfalls Se und Te enthält, getrennt wird; er wird mit Na_2CO_3 und konz. Lsg. von KCN digerirt, sodann mit H_2O verd. und zum Kochen erh.; dabei geht Te als $KCNTe$ (Shimosé, Ch. N. 49. 157) in Lsg.; nach dem Ansäuern der decan-

tirten Flüss. mit HNO_3 wird mit H_2S gefällt, der Tellursulfidniederschlag abfiltrirt, getrocknet und mit KCN geschmolzen; aus der in H_2O gelösten Masse wird Te durch einen Luftstrom gefällt.

Zur Gewinnung von ganz reinem Te aus Rohtellur verfährt Brauner (M. 1889. 411) in der Weise, dass dasselbe in Königswasser gelöst, die Lsg. wiederholt mit HCl zur Entfernung der NH_4O_3 eingedampft, und der Abdampfückstand mit heisser HCl und H_2O behandelt wird. Dabei scheidet sich PbCl_2 ab, H_2TeO_3 geht in Lsg. Durch SO_2 bei 60 bis 70° wird Te mit Cu und etwas Pb gemischt gefällt, während die übrigen Metalle in der von Kupfersalz grün gefärbten Lsg. enthalten sind. Um schliesslich das Te von dem beigemengten Cu und Pb zu befreien, wird im Wasserstoffstrome in Porzellantieglern mit dem fünffachen Gewichte KCN geschmolzen, die K_2Te enthaltende Schmelze bei möglichstem Abschlusse der Luft gelöst und filtrirt, und durch diese Lsg. ein tagelang andauernder Luftstrom hindurchgetrieben, durch welchen Te kryst. gefällt wird; die farblose Flüss. enthält das Cu als $\text{Cu}(\text{CN})_2$, 2KCN . Zuletzt wird das getrocknete Te im Wasserstoffstrome dest. Das kondensirte Te , das oft centimeterlange Krystallnadeln bildet, ist so rein, dass fremde bekannte Elemente nicht darin nachweisbar waren. Die Reindarstellung soll nach Schuller (J. 1884. 1550) durch Dest. von Rohtellur im Vakuum unter Zurücklassung der Verunreinigungen als Telluride gelingen.

Zur Trennung von etwa vorhandenem Se (vergl. auch Berzelius, P. A. 32. 11 und Wehrle, Zeitft. Phys. Math. 3. 317) hat Stolba (D. 198. 262) die Reduktion der H_2TeO_3 mit Traubenzucker in Kalilauge vorgeschlagen, wobei bloss Te , nicht aber Se reduziert werden sollte; später hat indess Stolba selbst (J. 1873. 214) gefunden, dass wenigstens in alk. Lsg. auch Se reduziert wird. Die fragliche Trennung gelingt nach Shimosé (Ch. N. 49. 26) durch Einleiten von SO_2 in heisse salzsaure Lsg. von H_2SeO_3 und H_2TeO_3 , indem dadurch zuerst alles Se , dann das an seiner schwarzen Farbe leicht kenntliche Te gefällt wird. Wird statt gasförmigem SO_2 eine konz. Lsg. von H_2SO_3 in ziemlichem Ueberschusse (fünffaches Vol.) angewendet, so fällt aus salzsäurefreien Lsgn. nur Se , und aus dem Filtrate nach Zusatz von HCl und neuerlichem Behandeln mit SO_2 alles Te , das dann rein ist (Divers und Shimosé, Ch. N. 51. 199). Eine eigenthümliche Methode der Gewinnung von reinem Te aus Rohtellur hat Himly (J. 1877. 213) angegeben. Es wird Rohtellur in verd. Kalilauge als negativer Pol in einer Zersetzungszelle benutzt; durch den Strom wird zuerst K_2Te gebildet, das durch den am + Pole entwickelten O zu regulinischem Te zersetzt wird.

Eigenschaften. Reines Te ist eine kryst. silberglänzende Masse, unveränderlich an der Luft; Kryst. hexagonal (Breithaupt, P. A. 7. 527; Schw. 52. 168. Krystallformen siehe Rose); schöne Kryst. erhält man nach Ditte (C. r. 74. 980) beim Erhitzen eines senkrecht stehenden mit Te und H_2O beschickten Rohres, dessen oberes Ende bei gewöhnlicher T. gehalten wird; durch fortwährende Bildung und Zerfall von H_2Te entstehen bis 20 mm lange Prismen von glänzend weisser Farbe. Auch durch Erstarren von geschmolzenem Te entstehen leicht rhomboedr. Kryst., die mit den Formen des As und Sb isomorph sind. SG. 6,115 (Klaproth), 6,1379 (Magnus), 6,2445 (Berzelius), 6,343

(Müller). Durch Fällung wird es amorph erhalten; nach Brauner (l. c.) auch auf diese Weise kryst. Te ist spröde, leitet die Wärme nur mässig. Sein Vermögen, die Elektrizität zu leiten, ist nach Matthiesen (P. A. 103. 428) bei $19,6^\circ = 0,000777$ (Ag bei $0^\circ = 100$); nach Adams (P. A. 159. 629) ist Te in dieser Beziehung gegen Belichtung unempfindlich, durch Erwärmen nimmt der Leitungswiderstand ab. Exner (A. W. 73. 285) beobachtete beim Erwärmen eines Tellurstabes bis ca. 90° ein mässiges Wachsen des Widerstandes; mitunter war die Grenze erst bei 145° ; von da ab bis 200° nimmt der Widerstand ab; beim Abkühlen wächst er stetig und ganz bedeutend, so dass er bei Zimmert. 5—6mal so gross ist, als er vor dem Versuche war; mit der Dauer der Abkühlungszeit variirt auch die Aenderung im Leitungswiderstand. Zwei durch Schmelzen erhaltene Stäbe zeigten, Ag = 100 gesetzt, einen Leitungswiderstand

bei 200°	I. 0,00351	II. 0,00310
bei 20° { n. d. Schmelzen	I. 0,00286	II. 0,00298
{ n. langs. Abkühlen	I. 0,000435	II. 0,000437

Die spez. Wärme ist nach Regnault (J. pr. 71. 267) für kryst. Te 0,0474, für gefälltes 0,05165, nach Kopp (Spl. 3. 290) für kryst. 0,0475, nach Fabre (C. r. 105. 1249) für in H dest. Te 0,04832, für in SO_2 dest. Te 0,05182, für gefälltes Te 0,05252.

Die Umwandlungswärme für den Uebergang von amorphem Te in kryst. ist = -12,09 cal. (Berthelot und Fabre, C. r. 104. 1405).

Der Ausdehnungskoeffizient ist nach Fizeau (C. r. 68. 1125) = 0,00001675 bei 40° . Spring (Bl. de l'ac. roy. de Belg. [3] 2. 88) findet denselben

	bei	20°	40°	60°	80°	100°
für Te bei 6000 Atm. komprimirt	=	0,00001041	1029	1011	1014	1063
für nicht komprimirtes Te	=	0,00001032	1104	1121	1120	1106

Der S. ist 452° (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125); in hoher T. lässt sich Te sublimiren (Wöhler und Oppenheim, J. pr. 71. 267) auch dest. Ueber das Spectrum liegen Untersuchungen von Plücker und Hittorf, Thalén, Salet (Bl. [2] 16. 195), Ditte vor; das Absorptionsspectrum des goldgelben Dampfes hat Gernez (C. r. 74. 1190) untersucht. Die D. ist nach Deville und Troost (C. r. 56. 891) bei $1390^\circ = 9,0$, bei $1439^\circ = 9,08$, ber. für $\text{Te}_2 = 8,84$.

Das AG. des Te wurde von Berzelius = 128,28, von Hauer (J. pr. 73. 98) = 128, von Wills (A. 202. 242) durch Bestimmung des Bromgehaltes im Kaliumtellurbromid gefunden = 126,83. Da aber diese Zahl höher ist, als die nach dem periodischen Gesetze zu erwartende = ca. 124 ist, so nimmt Brauner an, dass in dem als reines Te angesehenen Körper andere Elemente von höherem AG. vorhanden sind, von denen eines das Ditellurium Mendelejeff's mit dem AG. = 212, wahrscheinlich mit dem Austriacum identisch ist (M. 1889. 411).

Das Te ist wie S und Se zweiwerthig und vierwerthig; manche Verbindungen lassen sich ebensogut von Te ableiten.

Von H_2O wird es selbst bei 160° nicht verändert (Cross und Higgin, Soc. 35. 249); in Luft oder O verbrennt es mit grünesäuerter Flamme zu TeO_2 ; von Ozon wird es bei Gegenwart von H_2O zu H_2TeO_4

oxydirt (Mailfert, C. r. 94. 860 und 1186); von HCl nicht angegriffen, von HNO_3 und Königswasser nur in H_2TeO_3 (vergl. TeO_2 und H_2TeO_3) verwandelt. In konz. H_2SO_4 ist es angeblich unverändert mit purpurrother Farbe lösl.; dagegen bilden sich nach Rose (Handb. der analyt. Chemie) beim Lösen von Te in H_2SO_4 , SO_2 und H_2TeO_3 , was Schultz-Sellac (B. 4. 109) und Hilger (A. 171. 211) bestätigen. Von SO_3 wird es nach Schultz-Sellac (Bl. [2] 15. 46) in niedriger T. beinahe nicht verändert; R. Weber (J. pr. [2] 25. 218) erhielt durch Einwirkung von völlig trockenem gepulvertem Te auf ganz reines SO_3 einen roten Körper TeSO_3 (vergl. dort). Von heissem KOH wird Te zu K_2Te und K_2TeO_3 gelöst, und scheidet sich aus einer solchen Lsg. beim Erkalten oder Verdünnen mit H_2O alles Te ab; konz. Lsg. von KCN löst Te nach Shimosé (Ch. N. 49. 157) in der Wärme auf; durch HCl, nicht durch den O der Luft oder alkalische Zuckerlsg., ist alles Te aus dieser Lsg. fällbar. Durch Schmelzen mit Salpeter liefert es das betreffende Salz der H_2TeO_4 .

Erkennung. Tellurverbindungen geben vor dem Löthrohr auf Kohle einen weissen Beschlag, der die Reduktionsflamme grün färbt und dabei verschwindet. Im offenen Glasrohr erh. geben Tellurverbindungen ein Sublimat von Tellurdioxyd, welches beim Erhitzen zu Tropfen schmilzt. Nach Kobell ist die rothe Färbung von konz. H_2SO_4 durch Tellurerze sehr charakteristisch.

Tellurwasserstoff.

H_2Te ; MG. 139,70; 100 Thle. enthalten 98,46 Te, 1,54 H.

Von Davy (Gilb. Ann. 37. 48) 1810 entdeckt.

Bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente in hoher T., es findet sich desshalb dem H beigemengt, der aus einem Sublimationsapparate für Te entweicht (Löwe, A. W. 10. 727). Wöhler und Schönlein (A. 86. 201) fanden diese Angabe nicht bestätigt, Becker (A. 180. 257) bestätigte sie und Brauner (M. 1889. 446) gibt an, dass unter den genannten Bedingungen ein ungemein übel riechendes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, das sich dem H_2Te ähnlich verhält, entsteht.

Zur Darstellung eignet sich am besten die Zersetzung von ZnTe oder FeTe , die durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in passenden Mengen erhalten werden, mit HCl (Berzelius).

Farbloses Gas von dem H_2S ähnlichen Geruche, verbrennt mit blauer Flamme zu H_2O und TeO_2 . Es dissociirt nach Ditte (C. r. 74. 980) bei relativ niedriger T.; die Dissociation erreicht bei höherer T. ein Maximum und wird in noch höherer T. wieder geringer. Seine Bildung aus Te und H_2O unter Druck und den Zerfall des gebildeten H_2Te hat Ditte (l. c.) zur Darstellung grosser Kryst. von Te benutzt.

In H_2O ziemlich lösl.; durch den O der Luft wird aus der Lsg. Te abgeschieden, indess nebenher H_2O gebildet wird. Seine Bildungswärme fanden Berthelot und Fabre (C. r. 105. 92) = -19,5 Cal.

H_2Te gleicht dem H_2S und H_2Se , gibt wie diese Salze die Telluride. Diese entstehen durch Zusammenschmelzen von Te mit

Metallen, durch Reduktion von tellurigsäuren und tellursäuren Salzen mit H in höherer T., durch Einwirkung von Kohle auf Tellurite oder Gemenge von TeO_2 mit Metalloxyden oder Carbonaten in hoher T., durch Fällung von Metallsalzen mit H_2Te oder Telluriden (Berzelius, Davy).

Tellur und Sauerstoff.

Ausser den beiden lange schon bekannten Oxyden TeO_2 und TeO_3 , denen die Säuren H_2TeO_3 und H_2TeO_4 entsprechen, ist neuerer Zeit auch noch ein niedrigeres Oxyd TeO bekannt worden.

Telluroxyd.

TeO ; MG. 143,66.

Beim Erhitzen des von R. Weber (J. pr. [2] 25. 218) und Divers und Shimosé (Ch. N. 47. 221) gleichzeitig entdeckten Tellurschwefel-sesquioxyd TeSO_3 im Vakuum auf über 180° entstehen TeO und SO_2 . Auch beim Eingiessen der bekannten purpurrothen Lsg. von Te in H_2SO_4 in viel H_2O , wahrscheinlich auch bei der Zersetzung von TeSO_3 mit H_2O entsteht TeO .

Schwarze Masse mit einem Stiche ins Braune, nimmt beim Drücken Graphitglanz an, an trockener, auch gewöhnlicher Luft sehr beständig; Säuren greifen es leicht an; HNO_3 und andere saure Oxydationsmittel geben leicht TeO_2 ; kochende HCl spaltet es sofort in Te und TeO_2 ; SO_3 ist ohne Wirkung, durch H_2SO_4 wird es roth gefärbt und scheidet sich bald Tellursulfat $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$ ab; gasförmiger HCl wird absorbirt, bei mässigem Erwärmen tritt Schmelzung ein und es sublimirt TeCl_4 . (Divers und Shimosé l. c.)

Tellurdioxyd.

Tellurigsäureanhydrid.

TeO_2 ; Konstitutionsformel $\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{II} & \text{O} \\ \text{—} & \text{—} \\ & \text{O} \end{smallmatrix} >$ oder $\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{IV} & \text{=O} \\ \text{=O} & \text{=O} \end{smallmatrix}$; MG. 159,62;

100 Thle. enthalten 80,00 Te, 20,00 O.

Von Berzelius (Schw. 6. 311) zuerst dargestellt.

Ueber das Vorkommen in der Natur vergl. Te.

TeO_2 bildet sich beim Verbrennen von Te in Luft oder O; entsteht besonders leicht durch Abspaltung von H_2O aus H_2TeO_3 . Auf fein vertheiltes Te wirkt verd. HNO_3 (SG. 1,25) nach Klein und Morel (C. r. 99. 540 und 567) selbst bei -11° ; jedoch tritt nicht vollständige Lsg. ein; beim Verd. mit H_2O fällt aus der Lsg. das Anhydrid TeO_2 aus, indess basisches Nitrat $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in der Lsg. bleibt. Wird die Lsg. von Te in HNO_3 oder Königswasser sofort nach ihrer Bereitung in H_2O gegossen, so scheidet sich das Hydrat H_2TeO_3 aus; nach längerem Stehen der Lsg. (15 Minuten bis einige Stunden) fällt jedoch TeO_2 (Berzelius); Alk. befördert die Ausscheidung von kryst.

TeO_2 (Oppenheim). Durch Zersetzen von TeCl_4 in kochend heisser HCl -Lsg. mit heissem H_2O wird gleichfalls TeO_2 erhalten, da H_2TeO_3 in wässriger Lsg. schon bei 40° , ebenso wie beim Trocknen, in TeO_2 übergeht.

TeO_2 stellt, auf nassem Wege bereitet, farblose quadratische Oktaeder, SG. 5,65 bis 5,68 bei 0° dar; die durch Schmelzen und Erstarrenlassen erhaltenen Kryst. sind rhombische Nadeln von SG. 5,88 bis 5,91 bei 0° ; TeO_2 ist somit dimorph (Klein und Morel, C. r. 100. 1140). Nach Clarke (Sill. [3] 14. 281) ist SG. 5,7559 bei $12,5^\circ$, 5,7841 bei 14° .

Es schmeckt unangenehm metallisch, ist in H_2O sehr wösl.; bedarf nach Klein und Morel (C. r. 99. 540 und 560) 150 000 Thle. H_2O . Wird von verd. Säuren, mit Ausnahme von heisser verd. H_2SO_4 , die es zu Tellursulfat (vergl.) löst, wenig angegriffen, von konz. Säuren leicht gelöst. NH_3 und Carbonate lösen nur wenig TeO_2 ; KOH und NaOH dagegen lösen es leicht zu Telluriten. Beim Erhitzen wird TeO_2 gelb, beim Abkühlen wieder weiss; im bedeckten Tiegel kaum flüchtig, kann TeO_2 in einem Luftstrom sublimiert werden. Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht reduziert.

Verbindungen mit Säuren.

a) Mit Halogenwasserstoffsäuren.

Gasförmiger HCl wird nach Ditte (C. r. 83. 336 und 446) von kryst. wie amorphem TeO_2 unter starker Wärmeentwicklung absorbiert; bei -10° bildet sich eine hellbraune Substanz $\text{TeO}_2 + 3\text{HCl}$, in mässig höherer T. $\text{TeO}_2 + 2\text{HCl}$, das bis 90° beständig, beim stärkeren Erhitzen unter Schmelzen und Abspaltung von H_2O und HCl in TeOCl_2 übergeht.

HBr wird ebenso von TeO_2 aufgenommen; bei -15° bilden sich beinahe schwarze, jodähnliche Kryst. von $\text{TeO}_2 + 3\text{HBr}$, die nur bis -14° beständig sind; bei dieser und höheren T. entstehen tiefbraune, zusammengeballte Kryst.-Flitter; bei 300° entsteht TeOBr_2 .

Die analogen Verbindungen mit HJ und HFl sind wohl beobachtet, aber nicht näher untersucht worden.

b) Mit Sauerstoffsäuren.

H_2SO_4 löst TeO_2 wie Te auf; Berzelius unterschied zwar ein sog. zweifach schwefelsaures und schwefelsaures Telluroxyd; doch waren die von ihm erhaltenen Verbindungen nicht rein. Klein (C. r. 99. 326) erhielt durch Auflösen von TeO_2 in heisser, mit dem drei- bis vierfachen Gewichte H_2O verd. H_2SO_4 beim Abdampfen Krystallblättchen von $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$. Brauner (M. 1889. 419) stellte das Salz durch Lösen von TeO_2 in HCl und Abdampfen mit H_2SO_4 , bis keine Säure mehr entweicht, dar; glänzende Kryst., die hohe T. ohne Zersetzung vertragen. Nach Berzelius bleibt beim Glühen TeO_2 zurück. Durch heisses H_2O wird die Verbindung zersetzt.

HNO_3 gibt nach Klein (C. r. 99. 326) bei Einwirkung einer Säure von SG. 1,15 bis 1,35 auf Te und Abdampfen der Lsg. in gelinder Wärme kleine Nadeln, nach einer späteren Angabe von Klein und Morel (C. r. 100. 1140) orthorhombische Prismen von $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; aus der Lsg. kryst. die Verbindung reichlich; erst bei der Schmelztemperatur des Pb tritt Zerfall ein und unter Entwicklung von rothen Dämpfen bleibt TeO_2 zurück. Auch durch Lösen von TeO_2 in HNO_3 zu erhalten. Wie das Sulfat durch heisses H_2O zersetzlich.

Tellurige Säure.

H_2TeO_3 ; Konstitutionsformel $\text{HO}-\overset{\text{II}}{\text{Te}}-\text{O}-\text{OH}$ oder $\overset{\text{IV}}{\text{Te}}=\overset{\text{II}}{\text{O}}-\overset{\text{IV}}{\text{OH}}$;
 MG. 177,58; 100 Thle. enthalten 71,91 Te, 1,13 H, 26,96 O.

Entsteht durch Lösen von Te in NHO_3 oder Königswasser (Berzelius), auch in konz. H_2SO_4 unter Entwicklung von SO_2 (Schulz-Sellac; Hilger l. c. vergl. Te). Werden solche Lsgn. alsbald in H_2O gegossen, so scheidet sich H_2TeO_3 als weisser flockiger Niederschlag aus; nach längerem Stehen der Lsgn. fällt TeO_2 krystallinisch aus. Durch Zersetzung von Telluriten, die in kaltem H_2O gelöst werden müssen, mit HNO_3 , auch durch Zersetzen von TeCl_4 mit kaltem H_2O entsteht H_2TeO_3 ; nach letzterer Methode bildet sich meistens auch etwas TeOCl_2 . Nach einer der genannten Methoden dargestellt, muss der Niederschlag von H_2TeO_3 mit kaltem H_2O gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet werden, da sonst TeO_2 daraus entsteht (Berzelius).

Leichte, weisse Masse von metallischem Geschmacke, feuchtes Lackmuspapier sogleich röthend; ziemlich lösl. in H_2O ; sehr leicht in TeO_2 und H_2O zersetzlich; nach Berzelius beginnt die Zersetzung schon bei 40° , oft in noch niedrigerer T.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (thermochem. Unters. Bd. 2. 278) für $(\text{Te}, \text{O}_2, \text{aq}) = +77180 \text{ cal.}$

Durch SO_2 (Wehrle, Zeitft. Phys. Math. 9. 138), HRSO_3 , Zn, Sn, Sb (Klaproth, Crell's Ann. 1. 91), durch Fe, Cu (Berzelius), Cd, Pb, Hg (Fischer, P. A. 12. 502), Traubenzucker (Stolba, Fr. 1872. 437) wird H_2TeO_3 reduziert; durch H_2S wird nach Berzelius angeblich TeS_2 als brauner, in Schwefelalkalien lösl. Körper gefällt (vergl. Te und S); durch Magnesiumsalz und NH_3 wird H_2TeO_3 vollständig, aber als nicht krystallinischer Niederschlag gefällt (Hilger und von Gerichten, Fr. 1874. 132).

Die Konstitution ist derjenigen der H_2SO_3 und H_2SeO_3 analog;

von Te abgeleitet $\overset{\text{IV}}{\text{Te}}=\overset{\text{IV}}{\text{O}}-\overset{\text{II}}{\text{Te}}-\overset{\text{II}}{\text{O}}-\text{OH}$, von Te ausgehend $\text{HO}-\overset{\text{II}}{\text{Te}}-\text{O}-\text{OH}$; die

Säure ist zweibasisch, gibt saure und neutrale Salze (Tellurite); die sogen. übersauren Salze sind von einer, der pyroschwefligen Säure

analogen pyrotellurigen Säure $\begin{array}{c} \text{TeO}-\text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{TeO}-\text{OH} \end{array}$ abzuleiten.

Die Alkalisalze entstehen durch Lösen von TeO_2 oder H_2TeO_3 in wässrigem KOH, NaOH leicht; in NH_3 löst sich TeO_2 schwierig. In Schmelz-T. zerlegt TeO_2 die Carbonate. Die Salze mit den alkalischen Erden, die in H_2O schwerlöst. sind, sowie diejenigen der Schwermetalle, die in H_2O unlöst. sind, werden durch Umsetzung eines Alkaltellurites mit lösl. Salzen des betreffenden Metalles erhalten. Durch die CO_2 der Luft werden Lsgn. von R_2TeO_3 zersetzt; in konz. HCl lösen sich Tellurite ohne Entwicklung von Cl (Berzelius).

Salze der H_2TeO_3 .

Mit ZrO_2 existirt eine Verbindung, die durch Fällung in weissen Flocken entsteht (Berzelius); ebenso mit ThO_2 ein weisser Niederschlag.

K_2TeO_3 , durch Schmelzen aus grösseren Kryst. bestehende Masse, reagirt alkalisch; die wässrige Lsg. wird über H_2SO_4 syrupdick, erstarrt zu einer körnigen, nicht zerfliesslichen Masse; durch CO_2 in saures Salz übergehend (Berzelius).

KHTeO_3 , beim Kochen von H_2TeO_3 mit wässrigem K_2CO_3 ; auch durch Zusammenschmelzen, beim Abkühlen zur ausgezeichnet kryst. farblosen Masse erstarrend, durch kaltes H_2O in K_2TeO_3 und das folgende Salz zerlegt; durch Lösen in heissem, viel K_2TeO_3 enthaltendem H_2O als harte kryst. Rinde (Berzelius).

$\text{KHTe}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, sogen. vierfach saures oder übersaures Salz aus dem vorigen zu erhalten; auch bei längerem Kochen von geschmolzenem und gepulvertem TeO_2 mit wässrigem K_2CO_3 und Filtriren der heissen Lsg., perlgänzende Körner aus mikroskopischen sechsseitigen Säulen und Tafeln bestehend. Kaltes H_2O entzieht K_2TeO_3 und KHTeO_3 , gallertartige H_2TeO_3 zurücklassend; kochendes H_2O spaltet in ungelöst bleibendes TeO_2 und sich lösendes KHTeO_3 ; durch Erhitzen verliert es das H_2O , schmilzt bei beginnender Glühhitze (Berzelius).

$\text{K}_2\text{H}_4\text{Te}_6\text{O}_{15}$ oder $\text{K}_2\text{Te}_6\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Salz einer hexatellurigen Säure, durch Einwirkung von Oxalsäure auf K_2TeO_3 als weisses amorphes Pulver (Klein und Morel, C. r. 100. 1140).

Na_2TeO_3 , durch Schmelzen in grossen regelmässigen Kryst. zu erhalten; lösl. in kaltem wie heissem H_2O , daraus nicht kryst., durch Alk. bilden sich nach einigen Tagen grosse Kryst. von wasserhaltigem Salze (Berzelius).

NaHTeO_3 entspricht und verhält sich wie das Kaliumsalz (Berzelius).

$\text{NaHTe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus der kochenden Lsg. des vorigen beim langsamen Abkühlen in perlgänzenden Schuppen und dünnen sechsseitigen Tafeln; Verhalten wie das des Kaliumsalzes (Berzelius).

Li_2TeO_3 , Darstellung und Verhalten wie beim Kaliumsalz; die wässrige Lsg. trocknet über H_2SO_4 zur erdigen, kaum kryst. Masse ein (Berzelius).

LiHTeO_3 und LiHTe_2O_5 , die beiden sauren Salze; letzteres bildet weisse Körner (Berzelius).

$(\text{NH}_4)\text{HTe}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus H_2TeO_3 auch TeCl_4 mit warmer wässriger Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als weisser undurchsichtiger körniger Niederschlag; in Alk. unlösl. (Berzelius).

CaTeO_3 , durch Glühen von TeO_2 und CaO als weisse, fast unschmelzbare Masse; durch Fällung weisse Flocken, wlösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O , daraus als weisse erdige Masse (Berzelius).

$\text{CaH}_2(\text{TeO}_3)_2$ und $\text{CaH}_2\text{Te}_4\text{O}_{10}$, saure Salze, erst in sehr hoher T. schmelzbar, glimmerartig erstarrend (Berzelius).

SrTeO_3 , durch Glühen von SrCO_3 mit TeO_3 als schmelzbare, farblose, kryst. erstarrende Masse; durch Fällung wasserhaltige voluminöse Flocken, sehr wlösl. in H_2O ; reagirt alkalisch, an der Luft SrCO_3 und das folgende Salz gebend.

SrH₂Te₄O₁₀, aus der Lsg. des vorigen durch sehr verd. HNO₃ gefällt voluminöse Flocken, in H₂O sehr unlösl., in mehr HNO₃ lösl.; Abscheidung von TeO₂ erfolgt erst bei beginnender Verdampfung der HNO₃ (Berzelius).

BaTeO₃ und **BaH₂T₄O₁₀** gleichen ganz den Strontiumsalzen.

BeTeO₃, durch Fällung weisse voluminöse Flocken.

MgTeO₃, durch Fällung konz. Lsgn.; viel löslicher als die Salze der Erdalkalien; an der Luft in MgCO₃ und MgH₂Te₄O₁₀ zerfallend (Berzelius).

ZnTeO₃, durch Fällung weisse Flocken.

CdTeO₃, gallertartiger weisser Niederschlag, zur bröckligen Masse eintrocknend (Berzelius); aus der salpetersauren Lsg. fallen H₂S und (NH₄)₂S CdS, TeS₂ (Oppenheim).

PbTeO₃, durch Fällung von Pb(C₂H₃O₂)₂ weisser Niederschlag, beim Erhitzen mit Kohle PbTe gebend; aus basischem Acetat entsteht voluminöser, etwas lösl. Niederschlag (Berzelius).

CuTeO₃, zeisiggrüner, in H₂O unlösl. Niederschlag; wird durch Kohle zu CuTe reduziert (Berzelius).

Ag₂TeO₃, gelbweisser Niederschlag, in NH₃ lösl.; beim Verdunsten der Lsg. fällt blaugraues basisches Salz (Berzelius).

AgHTeO₃ (?), aus der Lsg. des natürlichen Tellursilbers in HNO₃ in kleinen diamantglänzenden tetragonalen Kryst., unlösl. in H₂O (G. Rose, P. A. 18. 60).

Hg₂TeO₃, dunkelgelber Niederschlag, sich bräunlich färbend, an der Luft HgTeO₃ gebend (Berzelius).

HgTeO₃, durch Fällung als weisse milchige Trübung, sich bald absetzend (Berzelius).

Y₂(TeO₃)₃, weisse voluminöse Flocken (Berzelius).

Al₂(TeO₃)₃, weisse Flocken, im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

MnTeO₃, weisse Flocken mit einem Stiche ins Röthliche (Berzelius).

FeTeO₃, gelbgraue Flocken (Berzelius).

Fe₂(TeO₃)₃, schön gelbe Flocken (Berzelius).

CoTeO₃, dunkelpurpurfarbiger Niederschlag (Berzelius).

NiTeO₃, sehr blassgrün-weiße Flocken (Berzelius).

Cr₂(TeO₃)₃, blass grüngrauer voluminöser Niederschlag, im Ueberschuss des Chromsalzes lösl. (Berzelius).

U₂(TeO₃)₃, blass citronengelber Niederschlag; im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

Auch mit organischen Säuren hat Klein (C. r. 102. 47) Salze erhalten, die durch Mischen der Lsgn. von Telluriten und der betreffenden Säure entstehen; so:

(C₄H₄O₆)₂K₂TeO + H₂O, weinsaures Telluroxydkalium; durch wiederholtes Umkryst. aus kaltem H₂O rein zu erhalten.

(C₄H₄O₆)₂NaTeO + 2H₂O, weinsaures Telluroxydnatrium; weisse Masse aus mikroskopischen Kryst. bestehend.

(C₄H₄O₆)₂Li₂TeO + C₄H₅LiO₆ + 2H₂O, weinsaures Telluroxydlithium; schwer zu reinigende verfilzte Nadeln.

(C₆H₅O₇)₂K₂Te(OH)₂H₂O, citronensaures Telluroxydkalium; kleine, verwachsene reguläre Blättchen.

Tellurtrioxyd.

TeO_3 ; Konstitutionsformel $\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{—O} \\ \text{—O} \end{smallmatrix} > \text{O}$ oder $\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{VI} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$; MG. 175,58;

100 Thle. enthalten 72,73 Te, 27,27 O.

Von Berzelius durch Erhitzen von H_2TeO_4 auf unter der Glühhitze liegende T. erhalten; bei T., die noch unter dem S. der TeO_2 liegen, zerfällt TeO_3 in TeO_2 und O. Schön orangefarbene Masse von der Form der Kryst. der H_2TeO_4 . SG. = 5,0704 bei $14,5^\circ$, 5,0794 bei $10,5^\circ$ (Clarke, Sill. [3] 14. 281).

Von H_2O , HNO_3 , mässig konz. Kalilauge nicht verändert; konz. Kalilauge gibt beim Kochen K_2TeO_4 ; konz. HCl zersetzt es beim Erhitzen unter Entwicklung von Cl langsam in TeOCl_2 (Berzelius).

Tellursäure.

H_2TeO_4 ; Konstitutionsformel $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{—Te} \\ \text{—O} \end{smallmatrix} \text{—O—OH}$ oder $\text{Te} \begin{smallmatrix} \text{VI} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{—OH} \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$;

MG. 193,84; 100 Thle. enthalten 65,98 Te, 1,03 H, 32,99 O.

In der Form von R_2TeO_4 von Berzelius durch Schmelzen von TeO_2 mit KNO_3 , auch durch Einwirkung von Cl auf K_2TeO_3 erhalten. Letztere Methode gibt nach Oppenheim (J. pr. 71. 266) und Becker (A. 180. 257) nur sehr geringe Ausbeute, wesshalb Oppenheim die Oxydation von TeO_2 durch Zusammenschmelzen mit KClO_3 , Becker die Einwirkung von PbO_2 und HNO_3 empfehlen. Nach letzterem Verfahren wird das in Lsg. gegangene Pb mit verd. H_2SO_4 gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft; die rückständige Masse von H_2TeO_4 und H_2SO_4 mit Ae.-Alk. von H_2SO_4 befreit und die H_2TeO_4 aus möglichst wenig H_2O umkrystallisiert. Wird die Oxydation von TeO_2 mit schmelzendem KNO_3 (Berzelius) oder KClO_3 (Oppenheim) ausgeführt, so entzieht kaltes H_2O der gepulverten geschmolzenen Masse KNO_3 , resp. KClO_3 , sowie K_2TeO_3 und K_2TeO_4 ; der Rückstand, der saures Kaliumsalz enthält, wird in kochendem H_2O gelöst, die Lsg. durch NH_3 neutralisiert, sodann mit BaCl_2 oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gefällt. Wird mit BaCl_2 gefällt, so filtriert man zweckmässig den zuerst entstehenden Niederschlag ab; er enthält etwa vorhandene H_2SO_4 und H_2SeO_4 , und die von ihm abfiltrirte Flüss. gibt bei weiterem Zusatz von BaCl_2 reines BaTeO_4 , das durch verd. H_2SO_4 zersetzt wird; Reinigung sodann wie oben angegeben. Nach Berzelius wird H_2TeO_4 durch H_2S in der Kälte nicht sogleich zersetzt, wesshalb PbTeO_4 ausser durch H_2SO_4 auch durch H_2S zersetzt werden kann.

Grosse farblose, monokline Kryst. von der Formel $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Te}(\text{OH})_6$; SG. 2,9999 (Clarke, Sill. [3] 16. 401); durch rasches Eindampfen glasige Masse (Oppenheim); röthet Lackmus nur schwach; schmeckt nicht sauer, sondern metallisch: unlösl. in kaltem H_2O , lösl. in heissem H_2O ; nach Berzelius löst sich 1 Thl. H_2TeO_4 in

1,63 Thln. H_2O von $19,5^\circ$; kochendes H_2O löst fast beliebige Mengen. Absoluter Alk., auch Ae.-Alk. lösen so gut wie nicht; wässriger Alk. nach Massgabe seines Wassergehaltes. Säuren und Alkalien lösen H_2TeO_4 auf; aus Alkalikarbonaten entstehen in der Kälte saure Salze. Beim Erwärmen auf etwas über 100° geht $Te(OH)_6$ in H_2TeO_4 über; SG. 3,425 bei $18,8^\circ$, 3,458 bei $19,1^\circ$, 3,440 bei $19,0^\circ$ (Clarke l. c.). Bei 160° entsteht das Anhydrid TeO_3 (Berzelius).

Durch SO_2 tritt beim Erwärmen Reduktion zu Te ein; ebenso durch Traubenzucker in alkalischer Lsg. (Stolba, J. 1873. 214); durch H_2S wird in der Wärme nach Berzelius TeS_3 (vergl. Te und S) gefällt.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. B. 2. 278) für $(Te, O_3, aq) = +98380 \text{ cal.}$, für $(TeO_2, aq, O) = +21000 \text{ cal.}$

H_2TeO_4 ist eine zweibasische Säure, gibt zwei Reihen von Salzen (Tellurate): R_2TeO_4 neutrale Salze, $RHTeO_4$ saure Salze; die ausserdem bekannten übersauren Salze sind wahrscheinlich von einer Pyrotellursäure $H_2Te_2O_7$ und einer Tetratellursäure $H_2Te_4O_{13}$ abzuleiten.

Die neutralen Alkalisalze sind gut in H_2O lösl., die übersauren ziemlich wenig; sie lösen sich in HCl, die Lsg. entwickelt in der Wärme Cl, indem HCl reduzierend wirkt, durch Glühen werden alle Tellurate in O und Tellurite zerlegt (Berzelius).

Berzelius nimmt in den sogen. vierfach sauren Salzen zwei verschiedene Modifikationen der H_2TeO_4 an, von denen die lösl. weisse Salze gibt; diese gehen beim Erhitzen, jedoch nicht Glühen, unter Verlust von H_2O in gelbe Salze über, die in H_2O , wässrigen Alkalien, verd. Säuren unlösl. sind, durch starkes Erhitzen oder Kochen mit HNO_3 wieder in die lösl. Form sich umwandeln.

Salze der H_2TeO_4 .

ZrO₃ und **ThO₃** geben mit Na_2TeO_4 weisse Niederschläge (Berzelius).

K₂TeO₄.5H₂O, durch Kochen von K_2CO_3 mit H_2TeO_4 und Eindampfen zur Trockene, Lösen in H_2O und Kryst. über H_2SO_4 , undeutlich kryst. Masse; durch Absättigen von H_2TeO_4 mit KOH entsteht Anfangs ein weiches Coagulum, beim Erwärmen sich lösend, beim Abkühlen auf 0° vollständig in büschelförmig vereinigten dreiseitigen Nadeln kryst.; in kalihaltigem H_2O schwerer lösl. als in reinem, unlösl. in Alk. (Berzelius).

KHTeO₄.1½H₂O, durch Lösen von $2H_2TeO_4$ in $1K_2CO_3$, durch Einwirkung der Luft auf K_2TeO_4 neben K_2CO_3 entstehend; durch Abdampfen von K_2TeO_4 mit $C_2H_4O_2$ bei 100° , Ausziehen des Rückstandes mit Alk. zur Entfernung des gebildeten $C_2H_3KO_2$. Körnige, auch wollige Masse, beim Abdampfen gummiartig (Berzelius).

KHTe₂O₇.1½H₂O, sogen. vierfach saures Salz; kryst. aus der Lsg. von $4H_2TeO_4$ in $1K_2CO_3$; gefällt aus K_2TeO_4 durch HNO_3 ; weisse lockere Masse, durch Glühen in K_2TeO_3 übergehend; wlösl. in H_2O ; enthält nach Berzelius die lösl. Modifikation von H_2TeO_4 . Beim Glühen dieses Salzes, auch von K_2TeO_3 mit $KClO_3$ erfolgt Entwicklung von O und Cl und beim Ausziehen der Masse mit H_2O , bleibt das gelbe Salz der unlösl. Modifikation zurück. Dasselbe Salz entsteht ferner bei Einwirkung von Cl auf K_2TeO_3 in der Wärme, durch Erhitzen von H_2TeO_4

mit KCl , KNO_3 und andern Kaliumsalzen auf T. weit unter Glühhitze; gelbes Pulver, unlösl. in H_2O , KOH , verd. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ; langsam lösl. in heisser HNO_3 , schneller in schmelzendem KOH , wobei Bildung der lösl. Modifikation der H_2TeO_4 erfolgt (Berzelius).

$\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus Lsg. von H_2TeO_4 in warmer Natronlauge beim Erkalten, auf Zusatz von Alk. in Körnern oder einer kryst. Rinde (Berzelius). Arzneimittel.

NaHTeO_4 , entsteht auf Zusatz von Essigsäure zur kalten Lsg. von H_2TeO_4 in kochendem Na_2CO_3 , Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2$ mit Alk.; als weisses Pulver, in H_2O lösl., durch Verdunsten der wässrigen Lsg. als gummiartige Masse (Berzelius).

NaHTe_2O_7 , in Form des weissen lösl., wie des gelben unlösl. Salzes bekannt (Berzelius).

Li_2TeO_4 , **LiHTeO_4** und **LiHTe_2O_7** , den Kalium- und Natriumsalzen entsprechend (Berzelius).

$(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$, **$(\text{NH}_4)\text{HTeO}_4$** und **$(\text{NH}_4)\text{HTe}_2\text{O}_7$** ebenso.

CaTeO_4 , **SrTeO_4** , durch Fällung als weisse Flocken, nicht zusammenfallend (Berzelius).

$\text{BaTeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Fällung zuerst ein voluminöser Niederschlag, dann ein schweres weisses Pulver; in HNO_3 unter Zersetzung llösl.; durch NH_3 nicht verändert (Berzelius). Durch Fällung von BaCl_2 mit NaHTeO_4 und NaHTe_2O_7 entstehen flockige Niederschläge, die nicht zu einem Pulver zusammenfallen; das vierfachsaurer Salz ist in H_2O leichter lösl. als die beiden andern (Berzelius).

Be_2TeO_4 und **BeHTeO_4** , durch Fällung als weisse in H_2O und überschüssigem Berylliumsalz unlösl. weisse Flocken (Berzelius).

MgTeO_4 und **$\text{MgH}_2(\text{TeO}_4)_2$** , aus Magnesiumsalzen mit Na_2TeO_4 und NaHTeO_4 gefällt; weisse Flocken, in H_2O leichter lösl. als die Salze der Erdalkalien.

CdTeO_4 , amorphes weisses Pulver, in HCl lösl. (Oppenheim, J. pr. 71. 266).

PbTeO_4 , aus Bleiacetat und Na_2TeO_4 als weisser, schwerer Niederschlag; aus basischem Acetat weisser voluminöser Niederschlag; aus Bleiacetat und NaHTeO_4 weisser leichter lösl. Niederschlag (Berzelius). Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und H_2TeO_4 entsteht ein käsiger, anfangs weisser, gelb werdender Niederschlag, der Pb, HNO_3 und H_2SeO_4 enthält (Oppenheim über Te, Göttingen 1857).

CuTeO_4 , voluminöser, seladongrüner Niederschlag; **$\text{CuH}_2(\text{TeO}_4)_2$** , blassgrüner Niederschlag (Berzelius).

Ag_2TeO_4 , dunkelgelber Niederschlag; **$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{TeO}_3$** durch Auskochen des vorigen mit H_2O als wasserfreies leberbraunes Pulver; **$3\text{Ag}_2 \cdot \text{TeO}_3$** aus sehr verd. Lsg. von AgNO_3 mit KHTeO_3 als rothgelber Niederschlag, der bald braunschwarz wird (Berzelius).

AgNO_3 und **H_2TeO_4** geben farblosen, kryst. Niederschlag, an der Luft gelb, mit NH_3 braun werdend; sonst wie die Bleifällung (Oppenheim).

Hg_2TeO_4 , dunkelbrauner Niederschlag; vielleicht auch **$\text{Hg}_2\text{H}_2(\text{TeO}_4)_2$** (Berzelius).

HgTeO_4 , voluminöse weisse Flocken (Berzelius).

$\text{Y}_2(\text{TeO}_4)_3$, weisser flockiger Niederschlag (Berzelius).

$\text{Al}_2(\text{TeO}_4)_3$, weisse Flocken, im Ueberschuss von Aluminiumsalzen lösl. (Berzelius).

- MnTeO₄**, weisse Flocken mit einem Stiche ins Röthliche (Berzelius).
FeTeO₄, weisser, an der Luft grüngrau, dann rothbraun werdender Niederschlag (Berzelius).
Fe₂(TeO₄)₃, blassgelbe Flocken, im Ueberschuss des Ferrisalzes lösl. (Berzelius).
CoTeO₄, voluminöse bläulich-purpurfarbige Flocken (Berzelius).
NiTeO₄, sehr blassgrün-weiße Flocken (Berzelius).
Cr₂(TeO₄)₃, graugrüne Flocken, im durchfallenden Lichte röthlich; im Ueberschuss des Chromsalzes lösl. (Berzelius).
Ur₂(TeO₄)₃, voluminös, blassgelb; im Ueberschuss unlösl. (Berzelius).

Tellur und Chlor.

Zweifach-Chlortellur.

Tellurdichlorid.

TeCl₂; MG. 198,44; 100 Thle. enthalten 64,35 Te, 35,65 Cl.

Bildet sich direkt aus Te und Cl; enthält aber so dargestellt leicht TeCl₄ (Rose, P. A. 21. 443; Berzelius). Durch Dest. von TeCl₄ mit Te erhält man es rein (Michaelis, B. 20. 2488).

Schwarzer Körper; S = 175° nach Michaelis (l. c.), 209° nach Carnelley und Williams (Soc. 37. 125); Sied. = 324° (Michaelis); gibt einen schmutzig rothen Dampf, der ein Absorptionsspectrum zeigt; beim Erhitzen im offenen Rohre ist der Dampf rein gelb und gibt kein Spectrum; dabei entsteht TeOCl₂ nach: 2TeCl₂ + O₂ = TeCl₄ + TeO₂ und TeCl₄ + TeO₂ = 2TeOCl₂ sicher; sind die Produkte der ersten Reaktion; die zweite Reaktion ist fraglich.

Durch H₂O wird es zersetzt nach: 2TeCl₂ + 3H₂O = Te + H₂TeO₃ + 4HCl. Mit Te und TeCl₄ lässt es sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen (Berzelius).

Beim Erhitzen von Alkalitellurit mit NH₄Cl entsteht eine schwarze Masse von gelblichem, strahligem Bruche; mit sehr wenig H₂O scheidet sich H₂TeO₃ aus, durch mehr H₂O wird Te, H₂TeO₃ und eine Verbindung von TeCl₄ mit NH₄Cl gebildet (Berzelius).

Vierfach-Chlortellur.

Tellurtetrachlorid.

TeCl₄; MG. 269,18; 100 Thle. enthalten 47,44 Te, 52,56 Cl.

Bildet sich nach Rose (P. A. 21. 443) durch mässiges Erhitzen von Te im Chlorstrome; entsteht auch nach Ditte (C. r. 83. 336 und 446) beim Erhitzen von TeOCl₂, indem daneben TeO₂ entsteht.

Weisse kryst. Masse; S. 224° (Carnelley und Williams Soc. 37. 125); schmilzt zu einer gelben Flüss., die einen orangeröthen Dampf gibt, der sich zu einem Sublimat verdichtet. Der Dampf zeigt kein Absorptionsspectrum, was beweist, dass TeCl₄ ohne Dissociation flüchtig ist; denn TeCl₃ gibt ein charakteristisches Spectrum.

An der Luft zerfliesslich, wird es von H₂O zersetzt; kaltes H₂O

gibt TeOCl_2 , heisses löst es zu H_2TeO_3 auf; in HCl ohne Veränderung lösl. (Berzelius).

Mit KCl , NH_4Cl gibt es citronengelbe, kryst. Verb. (Berzelius), auch ein $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot\text{TeCl}_4$ ist von Weber (P. A. 104. 422) erhalten worden.

Die Bildungswärme ist nach Thomsen (Thermochem. Unters. Bd. 2. 320) $= +77377$ cal. die Zersetzungswärme mit $\text{H}_2\text{O} = +30345$ cal.

Becker (A. 180. 257) hat eine Verb. des TeCl_4 dargestellt, in der Cl_3 durch $3\text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt sind; sie ist $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeCl} + \text{PtCl}_4$.

Telluroxychlorid.

TeOCl_2 ; MG. 214,40.

Nach Ditte (C. r. 83. 336 und 446) absorbiert TeO_2 unter starker Wärmeentwicklung HCl ; bei -10° gesättigt, entspricht die entstehende hellbraune Substanz der Formel $\text{TeO}_2 \cdot 3\text{HCl}$; bei geringer Temperaturerhöhung wird HCl abgespalten, und es entsteht $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$; bis 90° ist diese Verb. unveränderlich, in höherer T. geht sie in $\text{TeOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ über; in noch höherer T. zerfällt TeOCl_2 nach: $2\text{TeOCl}_2 = \text{TeCl}_4 + \text{TeO}_2$.

Tellur und Brom.

Zweifach-Bromtellur.

Tellurdibromid.

TeBr_2 ; MG. 287,22.

Entsteht wie TeCl_2 (Berzelius). Schwarze Masse; S. $= 280^\circ$ (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125); gibt violetten Dampf, der sich zu schwarzen Nadeln verdichtet; wird durch H_2O zersetzt.

Vierfach-Bromtellur.

Tellurtetrabromid.

TeBr_4 ; MG. 446,74.

Durch direkte Vereinigung beider Elemente bei gewöhnl. T. entstehend; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird überschüssiges Br entfernt (Hauer, J. pr. 73. 98). Auch aus TeOBr_2 entsteht es nach: $2\text{TeOBr}_2 = \text{TeBr}_4 + \text{TeO}_2$ (Ditte, C. r. 83. 336 und 446).

Fester, gelber Körper, schmilzt zur dunkelrothen Flüss., die beim Abkühlen kryst. erstarrt; der Dampf ist fast schwarz, kondensiert sich zu einem kryst. Sublimat (Ditte l. c.). SG. $= 4,31$ bei 15° im Vakuum (Brauner, M. 1889. 450). Von wenig H_2O wird es zu einer gelben Flüss. gelöst, die TeCl_4 enthält; durch mehr H_2O wird die Lsg. farblos und enthält dann H_2TeO_3 und HBr ; beim Konzentriren tritt Rückbildung von TeBr_4 ein. Wasserhaltiges TeBr_4 krystallisiert rubinroth. Mit KBr gibt es ein in grossen dunkelrothen rhombischen

Kryst. anschliessendes Salz $2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, das durch viel H_2O , auch Alk. zersetzt wird (Berzelius, Hauer l. c.).

Telluroxybromid.

TeOBr_2 ; MG. 303,18.

Entsteht nach Ditte (l. c.) durch Zersetzung des HBr -Additionsproduktes des TeO_2 . Bei -15° ist dieses eine schwarze jodähnliche Masse von der Formel $\text{TeO}_2 \cdot 3\text{HBr}$; über -14° gibt sie schon HBr ab und geht in $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$ über; bei 300° bildet sich daraus $\text{TeOBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und in noch höherer T. entstehen TeBr_4 und TeO_2 .

Tellur und Jod.

Zweifach-Jodtellur.

Tellurdijodid.

TeJ_2 ; MG. 380,78.

Durch Zusammenschmelzen der Elemente in passenden Verhältnissen entsteht TeJ_2 als glänzend schwarze, schmelzbare und sublimierbare, kryst. erstarrende Masse (Berzelius; Rose l. c.). H_2O ist ohne Wirkung.

Vierfach-Jodtellur.

Tellurtetrajodid.

TeJ_4 ; MG. 633,86.

Entsteht durch Einwirkung von HJ auf H_2TeO_3 neben H_2O (Berzelius). Schwarze, abfärbende Körner; beim Erhitzen in J_2 und TeJ_2 zerfallend; gibt mit heissem H_2O unlösl. TeOJ_2 ; in HJ lösl.

Durch Mischen der Lsg. von TeJ_4 in HJ mit KJ oder durch Absättigen derselben mit KOH und Eindampfen hat Berzelius stahlgraue rhombische Säulen und Tafeln erhalten, die in wenig H_2O mit brauner Farbe lösl., durch viel H_2O zersetzt werden. Die analoge Verbindung mit NaJ kryst. schwierig, zerfliesst an der Luft; sehr lösl. in H_2O ; die Verbindung mit NH_4J bildet stahlgraue Oktaeder; in H_2O , und Alk. lösl. Becker (A. 180. 257) hat ein $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeJ}$ dargestellt.

H_6TeO_6 löst sich in HJ ; die Lsg. enthält vielleicht TeJ_6 .

Vierfach-Fluortellur.

Tellurtetrafluorid.

TeF_4 ; MG. 203,94.

Entsteht durch Lösen von TeO_2 in HFl (Berzelius). Beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein farbloser Syrup zurück, der in höherer

T. H_2O und HFl abgibt, worauf TeFl_4 als farblose Masse sublimiert. Werden Lsgn. von TeO_2 und Metallhydroxyden in HFl eingeengt so kryst. Doppelfluoride; ist TeFl_4 dagegen im Ueberschusse, so besteht die erste Kryst. aus $\text{TeFl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Bekannt sind:

- $\text{KFl} \cdot \text{TeFl}_4$, lange, farblose Nadeln (Högbom, Bl. [2] 35. 60).
- $\text{NaFl} \cdot \text{TeFl}_4$, undeutliche Kryst. (Berzelius).
- $\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{TeFl}_4$, farblose Prismen (Högbom).
- $\text{BaFl}_2 \cdot 2\text{TeFl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, unregelmässige Lamellen (Högbom).

Tellur und Schwefel.

Durch Zusammenschmelzen lassen sich Te und S in beliebigen Verhältnissen vereinigen (Berzelius); die Produkte sind aber keine Verbindungen. Ebenso wenig sind die durch H_2S aus H_2TeO_3 und H_2TeO_4 entstehenden Fällungen (Berzelius) chemische Verbindungen, denn nach Becker (A. 180. 257) kann ihnen der S bis auf wenige Prozente durch CS_2 entzogen werden. Diese Fällungen, die schon von Klaproth (Crell's Ann. 1798. 191) und Berzelius (P. A. 8. 411) beschrieben worden sind, können nur als Gemenge von Te und S, wenn auch in annähernd konstanten Verhältnissen, angesehen werden. Ob die von Berzelius dargestellten Sulfotellurite wahre Verbindungen sind, bleibt unentschieden; Becker (l. c.) hält sie dafür. Bekannt sind folgende

Sulfosalze des TeS_2 .

$3\text{K}_2\text{S} \cdot \text{TeS}_2$, durch Sättigen der Lsg. von K_2TeO_3 mit H_2S ; blassgelbe vierseitige Säulen, an feuchter Luft wie in Lsg. leicht zersetzlich.

$3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{TeS}_2$, wie voriges; nicht kryst., blassgelb, leicht zersetzlich.

$3(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{TeS}_2$, wie voriges; im Vakuum blassgelbe vierseitige Säulen, in der Luft $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ verlierend.

$3\text{Li}_2\text{TeS}_2$, blassgelbe amorphe Masse, leicht zersetzlich.

$3\text{BaS} \cdot \text{TeS}_2$, durch Kochen von TeS_2 mit Lsg. von BaS ; im Vakuum grosse, blassgelbe, vierseitige Säulen, ziemlich luftbeständig; schwierig lösl. in H_2O .

$3\text{SrS} \cdot \text{TeS}_2$, wie voriges; blassgelb, ziemlich luftbeständig, in H_2O lösl.

$3\text{CaS} \cdot \text{TeS}_2$, wie voriges; gelbe nicht kryst. Masse.

$3\text{MgS} \cdot \text{TeS}_2$, aus Baryumverbindung mit MgSO_4 ; blassgelbe, kryst. Masse, in H_2O und Alk. lösl.

Durch Fällung mit $3\text{K}_2\text{S} \cdot \text{TeS}_2$ zu erhalten:

$\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{TeS}_2$, dunkelbrauner, trocken schwarzer Niederschlag.

$\text{Ce}_2\text{S}_3 \cdot \text{TeS}_2$ braungelber Niederschlag, schwarz werdend.

Zn-Salze werden hellgelb, Cd-Salze gelb, SnO-Salze braun, SnO_2 -Salze dunkelbraun, Pb-Salze braun, FeO-Salze schwarz, Fe_2O_3 -Salze dunkelbraun, Co-Salze schwarz, Ni-Salze schwarz, Cu-Salze braun (trocken schwarz), Hg_2O -Salze dunkelbraun, HgO-Salze gelbbraun, Ag-Salze

schwarz gefällt; die Verbindung $\text{Au}_2\text{S}_3 \cdot \text{TeS}_2$ stellt voluminöse schwarze Flocken, $3\text{PtS}_2 \cdot 2\text{TeS}_2$ dunkelblaue, nach dem Trocknen schwarze Flocken dar.

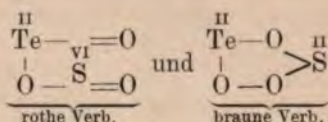
Von TeS_3 sollen kryst. Salze, wie K_2TeS_4 , durch Sättigen einer Lsg. von K_2TeO_4 mit H_2S und starkes Einengen der Flüss. erhalten werden können (Öppenheim, J. pr. 71. 166).

Tellurschwefelsesquioxyd.

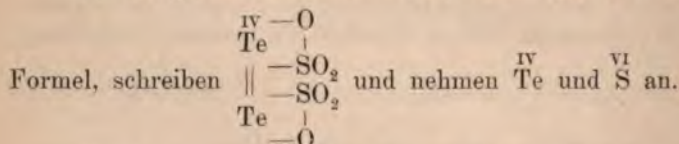
TeSO_3 ; MG. 207,56.

R. Weber (J. pr. [2] 25. 218) erhielt durch Einwirkung von völlig trockenem gepulvertem Te auf ganz reines, bei $14,8^\circ$ schmelzendes SO_3 einen dunkelrothen, sehr zersetzlichen Körper von obiger Formel, der ein Analogon von SSO_3 , Schwefelsesquioxyd, und SeSO_3 , Selenchwefelsesquioxyd, ist.

Divers und Shimosé (Soc. 48. 323) erhielten den Körper in gleicher Weise als amorphe, schön rothe, in dünnen Schichten durchsichtige Masse. Erweicht, ohne zu schmelzen, bei 30° ; ist im geschlossenen Rohre bei gewöhnlicher T. haltbar. In unreinem Zustande zersetzlich unter Braunfärbung und Entwicklung von SO_2 . Reines TeSO_3 wird bei längerem Erwärmen auf 35° rothbraun; bei 90° erfolgt diese Umwandlung fast momentan, bei 130° erweicht und schrumpft es, bei 180° wird es porös; bei noch stärkerem Erhitzen entstehen TeO (vergl.) und SO_2 . Die braungewordene Masse, die noch die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche rothe Verbindung hat, könnte nach Divers und Shimosé ein Isomeres derselben sein; die beiden Körper liessen sich darstellen durch:



Später geben Divers und Shimosé (Soc. 49. 533) die doppelte



Mit H_2O zersetzt sich TeSO_3 zu Te und H_2SO_4 , in einer sekundären Reaktion entstehen TeO_2 und SO_2 (Divers und Shimosé, Ch. N. 49. 212).

Tellur und Selen.

Nach Berzelius lassen sich beide Elemente in jedem beliebigen Verhältnisse zusammenschmelzen. Die Verbindung, die unter Wärmeentwicklung entsteht, ist schwarz, spröde, von kryst. Bruche, schmilzt schon unter Glühhitze, ist bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig; wird bei Luftzutritt oxydirt.

Tellur und Arsen.

Nach Oppenheim (J. pr. 71. 266) existiren die Verb. As_2Te_2 und As_2Te_3 , die beide durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in den erforderlichen Mengen erhalten werden; die erste ist eine kryst. Masse, die zweite wird in nadelförmigen Kryst. erhalten.

Tellur und Antimon.

Durch Zusammenschmelzen von Sb und Te hat Oppenheim ein eisengraues, metallisch glänzendes Sb_2Te_2 und ein zinnweisses, glänzendes Sb_2Te_3 erhalten.

Tellur und Wismuth.

Lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen (Berzelius).

Bi_2Te_3 vereinigt sich mit Bi_2S_3 . Die Verbindung $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ findet sich in der Natur als Wismuthtellur, Spiessglanzsilber (Werner), Molybdänsilber (Mohs), Tetradymit (Haidinger) in hexagonalen Kryst., SG. 7,807 bis 8,44 (Wehrle; Schw. 59. 482).

Tellur und Kohlenstoff.

Eine dem CS_2 entsprechende Verbindung ist nicht bekannt. Mit KCN vereinigt sich Te nach Shimosé (Ch. N. 49. 157) in heisser, konz. Lsg.; dieselbe enthält eine dem RCNS und RCNSe entsprechende Tellurverbindung, aus der Te durch HCl, nicht aber durch den O der Luft oder alkalische Zuckerlösung gefällt wird.

Tellur und Zinn.

Nach Berzelius schmelzen die beiden Elemente leicht zusammen. Ditte (C. r. 96. 1790) erhielt SnTe durch Schmelzen in entsprechenden Mengen unter Feuererscheinung als graue, pulverige Masse; die im Wasserstoffstrome zur Weissglut erh. einen grünen Dampf gibt und dest.; die sublimirten Kryst. haben grauweisses, metallisches Aussehen, körnigen Bruch; SG. 6,478 bei 0°; von trockenem HCl werden sie in der Hitze gelöst, von wässriger HCl nicht angegriffen (Ditte, C. r. 97. 42).

Ueber Sn, Te und S enthaltende Verbindungen (Berzelius) ist nichts Näheres bekannt.

Tellurmetalle.

Allgemeines darüber siehe bei H_2Te .

Tellur und Kalium.

Nach Davy (Phil. Trans. 1810. 27) entsteht Tellurkalium durch Elektrolyse von Kalilauge, in welcher Te den negativen Pol bildet; durch

Vereinigung von Te und K in Wasserstoff unter heftigster Feuererscheinung; durch Reduktion eines Gemenges von 10 Thln. TeO_2 und 2 Thln. KOH mit Kohle in Rothglühhitze.

Die kaliumärmste Verbindung ist stahlgrau, brüchig und leichter schmelzbar als Te; die durch Elektrolyse erhaltene Verbindung hat die Farbe des Nickels; die durch Reduktion von K_2TeO_3 erhaltene ist dunkel kupferfarbig, spröde, im Bruche kryst., schmilzt nicht unter Rothglut (Davy).

In H_2O ist Tellurkalium mit Purpurfarbe lösl., an der Luft verschwindet die Färbung unter Abscheidung des ganzen gelösten T ein glänzenden Schuppen; mit Säuren entwickelt die Lsg. H_2Te (Davy l. c.).

In wässriger Lsg. entsteht Tellurkalium neben K_2TeO_3 beim Kochen von Te mit konz. Kalilauge; auch beim Erhitzen von Te mit trockenem K_2CO_3 bilden sich die beiden Verbindungen; aus den wässrigen Lsgn. scheidet sich alles Te ab (Berzelius, Schw. 34. 29).

Na verhält sich gegen Te ganz ähnlich wie K (Davy).

Mit NH_3 -Gas gibt H_2Te nach Bineau (A. ch. 67. 231 und 68. 438) weisse Krystallblättchen, die bei 80° einen Dampf von 1,32 SG. geben sollen (?).

Be und Te vereinigen sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung zu einem grauen Pulver, das an der Luft nach H_2Te riecht (Wöhler).

Tellur und Zink.

Berzelius hat schon die Vereinigung der beiden Elemente unter starker Wärmeentwicklung und Bildung einer grauen, metallglänzenden, porösen, strengflüssigen Masse, unlösl. in verd. H_2SO_4 und konz. HCl beobachtet. Nach Margottet (C. r. 84. 1293) entsteht ZnTe durch Zusammenschmelzen der Elemente im Wasserstoffstrome in der Form von grossen, rubinrothen, regulären Krystallen; SG. 6,34. Die Bildungswärme beträgt nach Fabre (C. r. 105. 277) $+18,61$ Cal. An der Luft oxydirt es sich allmählich; in Bromwasser lösl. zu ZnBr_2 und H_2TeO_3 (Fabre).

Tellur und Cadmium.

Entsteht durch mässiges Erhitzen von CdTeO_3 oder CdTeO_4 im Wasserstoffstrome als schwarzes Pulver, das in höherer T. etwas Te abgibt (Oppenheim, J. pr. 71. 266); bildet nach Margottet (l. c.), durch Zusammenschmelzen im Wasserstoffstrome erhalten, schwarze, reguläre Kryst.; SG. 6,20. Die Bildungswärme ist nach Fabre (l. c.) $+9,98$ Cal.

Tellur und Blei.

PbTe , Altait nach Haidinger, findet sich am Altai und in Kalifornien in regulären Kryst. und derb, SG. 8,159. Entsteht durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente, wobei $+5,71$ Cal. entwickelt werden (Fabre l. c.).

Für das der Zinkblende ähnliche Te_2Te hat Fabre (l. c.) die Bildungswärme $= +6,12$ Cal. bestimmt.

Tellur und Kupfer.

Eine von Berzelius durch Zusammenschmelzen dargestellte Verbindung ist blassroth; durch Kochen von gefälltem Te mit CuSO_4 und SO_2 entsteht ein schwarzes Pulver (Parkman, Sill. [2] 33. 335); indess Brauner (M. 1889. 423) durch Einwirkung von Tellurdampf auf Cu im Kohlensäurestrom bei voller Gelbglut eine fahlblaue, kryst. Substanz von annähernd der Formel Cu_2Te , oder im Wasserstoffstrom kleine stahlglänzende Oktaeder von derselben Zusammensetzung erhielt.

Die Bildungswärme für Cu_2Te beträgt nach Fabre (l. c.) + 7,15 Cal.

Tellur und Silber.

Der in der Natur vorkommende Petzit (Haidinger) von der Formel Ag_2Te kryst. rhombisch, nicht, wie G. Rose (P. A. 18. 64) vermuthete, regulär.

Margottet (C. r. 85. 1142) erhielt durch Einwirkung der beiden Elemente auf einander in Glühhitze schwarze, mit ihren Spitzen an einander gereihte Oktaeder; Brauner (M. 1889. 421) durch Ueberleiten von Tellurdampf über Ag im Kohlensäurestrom eine glänzende geschmolzene Masse, die um so weniger spröde, aber schwerer schmelzbar ist, je mehr sich die Zusammensetzung der Formel Ag_2Te nähert; reines Ag_2Te schmilzt nach Brauner in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen nicht. Polytelluride scheinen gleichfalls zu existiren.

Tellur und Quecksilber.

Klaproth, sowie Berzelius haben ein zinnweisses, körniges Amalgam dargestellt.

Tellur und Aluminium.

Nach Wöhler (P. A. 11. 161) reagiren Te und Al mit so grosser Heftigkeit auf einander, dass die Masse wie ein Schuss aus der Röhre herausgetrieben wird, wenn nicht Te in kleinen Stücken angewendet wird. Schwarze metallglänzende, gesinterte, spröde Masse, die mit H_2O H_2Te entwickelt, worauf Abscheidung von Te erfolgt.

Tellur und Eisen (Kobalt und Nickel).

Berzelius erhielt durch Reduktion von FeTeO_3 mit H eine in HCl unter Entwicklung von H_2Te lösl. Verbindung. Fabre (C. r. 105. 277) beschreibt FeTe als stahlgraue, kryst., glasritzende Masse, deren Bildungswärme + 7,79 Cal. ist.

Die Bildungswärme für CoTe beträgt nach Fabre (l. c.) + 7,65 Cal., für NiTe 7,55 Cal.

Tellur und Molybdän und Wolfram.

Klein hat (Bl. [2] 42. 169) angezeigt, dass H_2TeO_3 sich in den Lsgn. der Parawolframsäuresalze von K, Na, NH_4 löst, und dass kryst. Salze einer komplexen Säure entstehen, in denen Te durch SO_2 oder NaHSO_3 nachweisbar ist. H_2TeO_4 gibt mit Kaliumparawolframat eine gut kryst. Verbindung. Gibbs hat (B. 1885. 1089) dazu bemerkt, dass er sowohl Tellurowolframate, als auch Telluromolybdänate schon vor Klein erhalten habe. Näheres über diese Säuren ist nicht bekannt geworden.

Tellur und Gold.

Natürlich hat sich ein nur aus Te und Au, mit Spuren von Ag und Cu, bestehendes Mineral in Nagyag, Siebenbürgen, gefunden, das von Krenner Bunsenin, von vom Rath Krennerit genannt wurde. Der Calaverit ist AuTe_2 oder Au_2Te_3 .

Berzelius erhielt durch Füllen einer Lsg. von AuCl_3 mit H_2Te oder K_2Te einen schwarzen Niederschlag. Brauner (M. 1889. 424) erhielt durch Erhitzen von Au im Tellurdampf Verbindungen, die von Au_2Te Teangefangen steigenden Tellurgehalt aufweisen; im Kohlensäurestrom zur Rothglut erh., gibt das Produkt mehr Te ab, als der Formel Au_2Te entspricht, und es hinterbleibt ein Gemisch von Au_2Te und Au als silberglänzende Masse.

von Sommaruga.

Synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Zeitschriften.

Bearbeitet von

Dr. Kaiser.

Deutsche Zeitschriften.

1. Annalen der Chemie und Pharmacie (Liebig).
2. Supplementbände zu Liebig's Annalen.
3. Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff).
4. Dasselbe (Wiedemann).
5. Beiblätter zu Poggendorff-Wiedemann's Annalen.
6. Annalen für Gewerbe und Bauwesen (Glaser).
7. Archiv des Apothekervereins (d. Pharmacie).
 - a) Ganze Folge,
 - b) Zweite Reihe,
 - c) Dritte Reihe.
8. Archiv für Hygiene.
9. Archiv der Physiologie (Pflüger).
10. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
11. Centralblatt, chemisches.
12. Centralhalle, pharmaceutische.
13. Chemiker-Zeitung.
14. Industrie, chemische.
15. Jahrbuch für praktische Pharmacie.
16. Jahresbericht der chemischen Technologie (Wagner).
17. Jahresbericht der Thierchemie.
18. Journal der praktischen Chemie.
19. Journal, polytechnisches.
20. Monatshefte für Chemie. Wien.
21. Repertorium der Pharmacie.
22. Sitzungsberichte der Wiener Akademie. Math.-naturw. Klasse.
23. Wochenschrift des österreichischen Ingenieur- und Architektenvereins.
24. Zeitschrift für Biologie.

736 Synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten chem. Zeitschriften.

- 25. Zeitschrift für Chemie (Hübner).
- 26. „ „ analytische Chemie (Fresenius).
- 27. „ „ physikalische Chemie (Ostwald und van't Hoff).
- 28. „ „ physiologische Chemie (Hoppe-Seyler).
- 29. „ „ Hygiene.
- 30. Zeitung, berg- und hüttenmännische.
- 31. „ pharmaceutische.

Französische Zeitschriften.

- 32. Moniteur scientifique (du chimiste).
- 33. Annales de chimie et de physique.
- 34. Annales des mines.
- 35. Bulletin de la soc. chimique de Paris.
- 36. Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences.
- 37. Institut. Sciences mathématiques etc.
- 38. Journal de pharmacie et de chimie.

Englische Zeitschriften.

- 39. Chemist, the american.
- 40. Gazette, the chemical.
- 41. Journal, American chemical.
- 42. „ of the chemical soc. of London.
- 43. „ quarterly, of science.
- 44. Magazine, philosophical.
- 45. News, chemical.
- 46. Proceedings of the Royal Society of London.
- 47. Transactions of the Royal Society of London.

Zeitschriften verschiedener Länder.

- 48. Archives néerlandaises.
- 49. Archives des sciences physiques et naturelles.
- 50. Bulletin de l'Ac. de St.-Petersbourg. (Bis 1842: Bulletin scientifique, bis 1859: Bulletin de la classe physico-mathématique.)
- 51. Gazzetta chimica italiana.
- 52. Journal d. russ. chem. Gesellschaft.
- 53. Mémoires de l'Ac. de St.-Petersbourg. Sciences naturelles.
- 54. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Deutsche Zeitschriften.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7 a.	7 b.	7 c.
1840	33—36	—	49—51	—	—	—	71—74	21—24	—
1	37—40	—	52—54	—	—	—	75—78	25—28	—
2	41—44	—	55—57	—	—	—	79—82	29—32	—
3	45—48	—	58—60	—	—	—	83—86	33—36	—
4	49—52	—	61—63	—	—	—	87—90	37—40	—
1845	53—56	—	64—66	—	—	—	91—94	41—44	—
6	57—60	—	67—69	—	—	—	95—98	45—48	—
7	61—64	—	70—72	—	—	—	99—102	49—52	—
8	65—68	—	73—75	—	—	—	103—106	53—56	—
9	69—72	—	76—78	—	—	—	107—110	57—60	—
1850	73—76	—	79—81	—	—	—	111—114	61—64	—
1	77—80	—	82—84	—	—	—	115—118	65—68	—
2	81—84	—	85—87	—	—	—	119—122	69—72	—
3	85—88	—	88—90	—	—	—	123—126	73—76	—
4	89—92	—	91—93	—	—	—	127—130	77—80	—
1855	93—96	—	94—96	—	—	—	131—134	81—84	—
6	97—100	—	97—99	—	—	—	135—138	85—88	—
7	101—104	—	100—102	—	—	—	139—142	89—92	—
8	105—108	—	103—105	—	—	—	143—146	93—96	—
9	109—112	—	106—108	—	—	—	147—150	97—100	—
1860	113—116	—	109—111	—	—	—	151—154	101—104	—
1	117—120	1	112—114	—	—	—	155—158	105—108	—
2	121—124	—	115—117	—	—	—	159—162	109—112	—
3	125—128	2	118—120	—	—	—	163—166	113—116	—
4	129—132	3	121—123	—	—	—	167—170	117—120	—
1865	133—136	4	124—126	—	—	—	171—174	121—124	—
6	137—140	—	127—129	—	—	—	175—178	125—128	—
7	141—144	5	130—132	—	—	—	179—182	129—132	—
8	145—148	6	133—135	—	—	—	183—186	133—136	—
9	149—152	—	136—138	—	—	—	187—190	137—140	—
1870	153—156	—	139—141	—	—	—	191—194	141—144	—
1	157—160	7	142—144	—	—	—	195—198	145—148	—
2	161—164	8	145—147	—	—	—	199—201	149—151	1
3	165—170	—	148—150	—	—	—	202. 203	152. 153	2. 3
4	171—174	—	151—153	—	—	—	204. 205	—	4. 5
1875	175—179	—	154—156	—	—	—	206. 207	—	6. 7
6	180—184	—	157—159	—	—	—	208. 209	—	8. 9
7	185—190	—	160	1. 2	1	1	210. 211	—	10. 11
8	191—194	—	—	3—5	2	2. 3	212. 213	—	12. 13
9	195—199	—	—	6—8	3	4—6	214. 215	—	14. 15
1880	200—205	—	—	9—11	4	7	216. 217	—	16. 17
1	206—210	—	—	12—14	5	8. 9	218. 219	—	18. 19
2	211—215	—	—	15—17	6	10. 11	220	—	20
3	216—222	—	—	18—20	7	12. 13	221	—	21
4	223—226	—	—	21—23	8	14. 15	222	—	22

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7a.	7b.	7c.
1885	227—232	—	—	24—26	9	16. 17	223	—	23
6	233—236	—	—	27—29	10	18. 19	224	—	24
7	237—242	—	—	30—32	11	20. 21	225	—	25
8	243—248	—	—	33—35	12	22. 23	226	—	26
9	249—255	—	—	36—38	13	24. 25	227	—	27
1890	256—260	—	—	39—41	14	26. 27	228	—	28

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
1840	—	—	—	11	—	—	—	3	—	—
1	—	—	—	12	—	—	—	4	—	—
2	—	—	—	13	—	—	—	5	—	—
3	—	—	—	14	—	—	—	6. 7	—	—
4	—	—	—	15	—	—	—	8. 9	—	—
1845	—	—	—	16	—	—	—	10. 11	—	—
6	—	—	—	17	—	—	—	12. 13	—	—
7	—	—	—	18	—	—	—	14. 15	—	—
8	—	—	—	19	—	—	—	16. 17	—	—
9	—	—	—	20	—	—	—	18. 19	—	—
1850	—	—	—	21	—	—	—	20. 21	—	—
1	—	—	—	22	—	—	—	22. 23	—	—
2	—	—	—	23	—	—	—	24. 25	—	—
3	—	—	—	24	—	—	—	26. 27	—	—
4	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
1855	—	—	—	26	—	—	—	—	1	—
II. Folge										
6	—	—	—	1	—	—	—	—	2	—
7	—	—	—	2	—	—	—	—	3	—
8	—	—	—	3	—	—	—	—	4	—
9	—	—	—	4	1	—	—	—	5	—
1860	—	—	—	5	1. 2	—	—	—	6	—
1	—	—	—	6	2	—	—	—	7	—
2	—	—	—	7	3	—	—	—	8	—
3	—	—	—	8	4	—	—	—	9	—
4	—	—	—	9	5	—	—	—	10	—
1865	—	—	—	10	6	—	—	—	11	—
6	—	—	—	11	7	—	—	—	12	—
7	—	—	—	12	8	—	—	—	13	—
8	—	1	1	13	9	—	—	—	14	—
9	—	2	2	14	10	—	—	—	15	—
III. Folge										
1870	—	3	3	1	11	—	—	—	16	1
1	—	4	4	2	12	—	—	—	17	2
2	—	5. 6	5	3	13	—	—	—	18	3
3	—	7	6	4	14	—	—	—	19	4
4	—	8. 9	7	5	15	—	—	—	20	5
1875	—	10. 11	8	6	16	—	—	—	21	6
6	—	12. 13	9	7	17	—	—	—	22	7
7	—	14. 15	10	8	18	—	—	—	23	8

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	25.	16.	17.
				III. Folge					II. Folge	
1878	—	16—18	11	9	19	—	1	—	24 9	7
9	—	19. 20	12	10	20	—	2	—	25 10	8
1880	—	21—23	13	11	—	—	3	—	26 11	9
1	—	24—26	14	12	—	—	4	—	27 12	10
2	—	27—29	15	13	—	—	5	—	28 13	11
3	1	30—32	16	14	—	—	6	—	29 14	12
4	2	33. 34	17	15	—	—	7	—	30 15	13
1885	3	35—37	18	16	—	—	8	—	31 16	14
6	4. 5	38. 39	19	17	—	1	9	—	32 17	15
7	6. 7	40. 41	20	18	—	2	10	—	33 18	16
8	8	42. 43	21	19	—	3	11	—	34 19	17
				IV. Folge						
9	9	44. 45	22	1	—	4	12	—	35 20	18
1890	10. 11	46. 47	23	2	—	5	13	—	36 21	19

	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
1840	19—21	75—78	—	69—72	—	—	—
1	22—24	79—82	—	73. 74	—	—	—
2	25—27	83—86	—	75—78	—	—	—
3	28—30	87—90	—	79—82	—	—	—
4	31—33	91—94	—	83—86	—	—	—
1845	34—36	95—98	—	87—90	—	—	—
6	37—39	99—102	—	91—94	—	—	—
7	40—42	103—106	—	95—98	—	—	—
8	43—45	107—110	—	98—101	1	—	—
9	46—48	111—114	—	102. 103	2. 3	—	—
1850	49—51	115—118	—	104—106	4. 5	—	—
1	52—54	119—122	—	107—110	6. 7	—	—
				II. Reihe			
2	55—57	123—126	—	1	8. 9	—	—
3	58—60	127—130	—	2	10. 11	—	—
4	61—63	131—134	—	3	12. 13	—	—
1855	64—66	135—138	—	4	14—18	—	—
6	67—69	139—142	—	5	19—22	—	—
7	70—72	143—146	—	6	23—26	—	—
8	73—75	147—150	—	7	27—33	—	—
9	76—78	151—154	—	8	34—38	—	—
1860	79—81	155—158	—	9	39—41	—	—
1	82—84	159—162	—	10	42. 43	—	—
2	85—87	163—166	—	11	44—46	—	—
3	88—90	167—170	—	12	47. 48	—	—
4	91—93	171—174	—	13	49. 50	—	—
1865	94—96	175—178	—	14	51. 52	1	—
6	97—99	179—182	—	15	53. 54	2	—
7	100—102	183—186	—	16	55. 56	3	—
8	103—105	187—190	—	17	57. 58	4	—
9	106—108	191—194	—	18	59. 60	5	—

Ansländische Zeitschriften.

741

	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.
						II. Folge	
1861	—	—	—	—	—	20	15 6
2	—	1	—	—	—	21	16 7
3	—	2	—	—	—	22	17 8
4	—	3	—	—	—	23	18 9
1865	1	4	—	—	—	24	19 10
6	2	5	—	—	—	25	20 11
7	3	6	—	—	—	26	21 12
8	4	7	—	—	—	27	22 13
9	5	8	—	—	—	28	23 14
1870	6	9	—	—	—	29	24 15
1	7	10	—	—	—	30	25 16
2	—	11	—	—	—	31	26 17
3	—	12	—	—	—	32	27 18
4	—	13	—	—	—	33	28 19
1875	—	14	—	—	—	34	29 20
6	—	15	—	—	—	35	30 21
7	—	16	—	1	—	36	31 22
8	—	17	—	1. 2	—	37	32 23
9	—	18	—	2. 3	—	38	33 24
1880	—	19	—	4	—	39	34 25
1	—	20	—	5	—	40	35 26
2	—	21	—	6. 7	—	41	36 27
3	—	22	—	7. 8	—	42	37 28
4	—	23	—	8	—	43	38 29
1885	—	24	—	9	—	44	39 30
6	—	25	—	10	1	45	40 31
7	—	26	1	11	2	46	41 32
8	—	27	2	12	3. 4	47	42 33
9	—	28	3. 4	13	5. 6	48	43 34
1890	—	29	5. 6	14	7—9	—	— 35

Ansländische Zeitschriften.

	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.
			III. Serie				
1840	— —	—	17. 18	—	10. 11	8	—
		III. Serie					
1	— —	1—3	19. 20	—	12. 13	9	—
		IV. Serie					III. Serie
2	— —	4—6	1. 2	—	14. 15	10	1. 2
3	— —	7—9	3. 4	—	16. 17	11	3. 4
4	— —	10—12	5. 6	—	18. 19	12	5. 6
1845	— —	13—15	7. 8	—	20. 21	13	7. 8
6	— —	16—18	9. 10	—	22. 23	14	9. 10

	32.		33.	34.	35.	36.	37.	38.
				IV. Serie				III. Serie
1847	—	—	19—21	11. 12	—	24. 25	15	11. 12
8	—	—	22—24	13. 14	—	26. 27	16	13. 14
9	—	—	25—27	15. 16	—	28. 29	17	15. 16
1850	—	—	28—30	17. 18	—	30. 31	18	17. 18
1	—	—	31—33	19. 20	—	32. 33	19	19. 20
				V. Serie				
2	—	—	34—36	1. 2	—	34. 35	20	21. 22
3	—	—	37—39	3. 4	—	36. 37	21	23. 24
4	—	—	40—42	5. 6	—	38. 39	22	25. 26
1855	—	—	43—45	7. 8	—	40. 41	23	27. 28
6	—	—	46—48	9. 10	—	42. 43	24	29. 30
7	1	—	49—51	11. 12	—	44. 45	25	31. 32
8	1	—	52—54	13. 14	—	46. 47	26	33. 34
9	2	—	55—57	15. 16	—	48. 49	27	35. 36
1860	2	—	58—60	17. 18	—	50. 51	28	37. 38
1	3	—	61—63	19. 20	—	52. 53	29	39. 40
				VI. Serie				
2	4	—	64—66	1. 2	—	54. 55	30	41. 42
3	5	—	67—69	3. 4	—	56. 57	31	43. 44
4	II. Serie		IV. Serie		II. Serie			
	6	1	1—3	5. 6	1. 2	58. 59	32	45. 46
								IV. Serie
1865	7	2	4—6	7. 8	3. 4	60. 61	33	1. 2
6	8	3	7—9	9. 10	5. 6	62. 63	34	3. 4
7	9	4	10—12	11. 12	7. 8	64. 65	35	5. 6
8	10	5	13—15	13. 14	9. 10	66. 67	36	7. 8
9	11	6	16—18	15. 16	11. 12	68. 69	37	9. 10
1870	12	7	19—21	17. 18	13. 14	70. 71	38	11. 12
								III. Serie
1	13	1	22—24	19. 20	15. 16	72. 73	39	13. 14
				VII. Serie				
2	14	2	25—27	1. 2	17. 18	74. 75	40	15. 16
3	15	3	28—30	3. 4	19. 20	76. 77	41	17. 18
				V. Serie				
4	16	4	1—3	5. 6	21. 22	78. 79	42	19. 20
1875	17	5	4—6	7. 8	23. 24	80. 81	43	21. 22
6	18	6	7—9	9. 10	25. 26	82. 83	44	23. 24
7	19	7	10—12	11. 12	27. 28	84. 85	—	25. 26
8	20	8	13—15	13. 14	29. 30	86. 87	—	27. 28
9	21	9	16—18	15. 16	31. 32	88. 89	—	29. 30
								V. Serie
1880	22	10	19—21	17. 18	33. 34	90. 91	—	1. 2
1	23	11	22—24	19. 20	35. 36	92. 93	—	3. 4

	32.		33.	34.	35.	36.	37.	38.
			VIII. Serie					
1882	24	12	25—27	1. 2	37. 38	94. 95	—	5. 6
3	—	—	28—30	3. 4	39. 40	96. 97	—	7. 8
			VI. Serie					
4	—	—	1—3	5. 6	41. 42	98. 99	—	9. 10
1885	—	—	4—6	7. 8	43. 44	100. 101	—	11. 12
6	—	—	7—9	9. 10	45. 46	102. 103	—	13. 14
7	—	—	10—12	11. 12	47. 48	104. 105	—	15. 16
8	—	—	13—15	13. 14	49. 50	106. 107	—	17. 18
9	—	—	16—18	15. 16	—	108. 109	—	19. 20
1890	—	—	19—21	17. 18	—	110. 111	—	21. 22
	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	
			III. Serie					
1840	—	—	—	—	—	—	16. 17	—
1	—	—	—	—	—	—	18. 19	—
2	—	1	—	—	—	—	20. 21	—
3	—	1	—	—	—	—	22. 23	—
4	—	2	—	—	—	—	24. 25	—
1845	—	3	—	—	—	—	26. 27	—
6	—	4	—	—	—	—	28. 29	—
7	—	5	—	—	—	—	30. 31	—
8	—	6	—	—	—	—	32. 33	—
9	—	7	—	1	—	—	34. 35	—
1850	—	8	—	2	—	—	36. 37	—
			IV. Serie					
1	—	9	—	3	—	—	1. 2	—
2	—	10	—	4	—	—	3. 4	—
3	—	11	—	5	—	—	5. 6	—
4	—	12	—	6	—	—	7. 8	—
1855	—	13	—	7	—	—	9. 10	—
6	—	14	—	8	—	—	11. 12	—
7	—	15	—	9	—	—	13. 14	—
8	—	16	—	10	—	—	15. 16	—
9	—	17	—	11	—	—	17. 18	—
1860	—	—	—	12	—	—	19. 20	1. 2
1	—	—	—	13	—	—	21. 22	3. 4
2	—	—	—	14	—	—	23. 24	5. 6
			II. Serie					
3	—	—	—	16	1	—	25. 26	7. 8
4	—	—	—	17	2	1	27. 28	9. 10
1865	—	—	—	18	3	2	29. 30	11. 12
6	—	—	—	19	4	3	31. 32	13. 14
7	—	—	—	20	5	4	33. 34	15. 16
8	—	—	—	21	6	5	35. 36	17. 18
9	—	—	—	22	7	6	37. 38	19. 20

	39.	40.	41.	42.		43.		44.		45.
				II. Serie						
1870	1	—	—	23	8	7	—	39. 40	21. 22	
						II. Serie				
1	2	—	—	24	9	8	1	41. 42	23. 24	
2	3	—	—	25	10	9	2	43. 44	25. 26	
3	4	—	—	26	11	10	3	45. 46	27. 28	
4	5	—	—	27	12	11	4	47. 48	29. 30	
1875	6	—	—	28	13	12	5	49. 50	31. 32	
								V. Serie		
6	7	—	—	29. 30	—	13	6	1. 2	33. 34	
7	—	—	—	31. 32	—	14	7	3. 4	35. 36	
8	—	—	—	33. 34	—	15	8	5. 6	37. 38	
						III. Serie				
9	—	—	1	35. 36	—	16	1	7. 8	39. 40	
1880	—	—	1. 2	37. 38	—	17	2	9. 10	41. 42	
1	—	—	2. 3	39. 40	—	18	3	11. 12	43. 44	
2	—	—	3. 4	41. 42	—	19	4	13. 14	45. 46	
3	—	—	4. 5	43. 44	—	20	5	15. 16	47. 48	
4	—	—	5. 6	45. 46	—	21	6	17. 18	49. 50	
1885	—	—	6. 7	47. 48	—	22	7	19. 20	51. 52	
6	—	—	7. 8	49. 50	—	23	8	21. 22	53. 54	
7	—	—	9	51. 52	—	—	—	23. 24	55. 56	
8	—	—	10	53. 54	—	—	—	25. 26	57. 58	
9	—	—	11	55. 56	—	—	—	27. 28	59. 60	
1890	—	—	12	57. 58	—	—	—	29. 30	61. 62	

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
								VI. Serie	
1840	—	—	—	—	6. 7	—	—	5	—
1	—	—	—	—	8	—	—	—	—
2	—	—	—	—	9. 10	—	—	—	—
3	4	—	—	—	1	—	—	—	—
4	—	—	—	—	2	—	—	—	—
1845	—	—	—	—	3	—	—	6	—
6	—	—	—	1—3	4	—	—	—	—
7	—	—	—	4—6	5	—	—	—	—
8	—	—	—	7—9	6	—	—	—	—
9	—	—	—	10—12	7	—	—	7. 8	—
1850	—	—	—	13—15	8	—	—	—	—
1	5	—	—	16—18	9	—	—	—	—
2	—	—	—	19—21	10	—	—	—	—
3	—	143	—	22—24	11	—	—	—	—
4	6	144	—	25—27	12	—	—	—	—
1855	—	145	—	28—30	13	—	—	9	—
6	7	146	—	31—33	14	—	—	—	—
7	8	—	—	34—36	15	—	—	—	—

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
				II. Periode				VII. Serie	
1858	—	147	—	1—3	16	—	—	10	—
9	9	148	—	4—6	17	—	—	1	—
1860	10	149	—	7—9	1. 2	—	—	2	—
1	—	150	—	10—12	3	—	—	3	—
2	11	151	—	13—15	4	—	—	4	—
3	12	152	—	16—18	5. 6	—	—	5. 6	—
4	13	153	—	19—21	7	—	—	7	—
1865	14	154. 155	—	22—24	8	—	—	8	—
6	—	156	1	25—27	9. 10	—	—	9	—
7	15	—	2	28—30	11	—	—	10	—
8	16	157	3	31—33	12	—	—	11	—
9	17	158	4	34—36	13	—	1	12. 13	—
1870	18	159. 160	5	37—38	14	—	2	14. 15	—
1	19	161	6	40—41	15. 16	1	3	16	—
2	20	161. 162	7	43—45	17	2	4	17. 18	—
3	21	162. 163	8	46—48	18	3	5	19. 20	—
4	22	163. 164	9	49—51	19	4	6	21	—
1875	23	165	10	52—54	20	5	7	—	—
6	24	165. 166	11	55—57	21	6	8	22	—
7	25	166. 167	12	58—60	22. 23	7	9	23. 24	—
8	26. 27	167. 169	13	61—64	24	8	10	25	—
				III. Periode					
9	28. 29	168. 170	14	1. 2	25	9	11	26	—
1880	30	171	15	3. 4	26	10	12	27	—
1	31. 32	172	16	5. 6	27	11	13	28. 29	—
2	33	172. 173	17	7. 8	—	12	14	30	—
3	34. 35	174	18	9. 10	28	—	15	31	1
4	36. 37	174. 175	19	11. 12	29	—	16	—	2
1885	38	175	—	13. 14	—	—	17	32	3
6	39. 40	176. 177	20	15. 16	30	—	18	33. 34	4. 5
7	41. 42	177	21	17. 18	31	—	19	35	6. 7
8	43. 44	178	22	19. 20	32	—	20	—	8
9	45	179	23	21. 22	—	—	21	36	9
1890	46. 47	180.	—	23. 24	33	—	22	37	10. 11

Alphabetisches Sachregister.

- Absorption der Gase 90. 262. 264. 271.
— des Lichtes 169.
— photochemische 349.
Acetamid, Bildung 207; Zersetzung 285.
Additive Eigenschaften 77. 101.
Aetzfiguren 60.
Affinität 187. 194. 222.
— Maass der 331. 343.
Aktinometrie 351.
Allotropie 141.
Amorpher Zustand 54.
Antimonoselenide 698.
Antimontelluride 731.
Antozon 409.
Arsenoselenide 698.
Arsensulfoselenide 698.
Arsentelluride 731.
Asymmetrie des Kohlenstoffs 167.
Atmosphärische Luft 439.
Atom 15.
Atomdispersion 162.
Atomgewicht 117; Tabelle der 17.
Atomrefraktion 162.
Atomrotation 165.
Atomvolum 123. 156.
Atomwärme 115. 175.
Attraktion der Gasmoleküle 36.
Auflösungsgeschwindigkeit 295.
Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme 66.
Austriacum 716.
Avogadro's Regel 21. 33. 114. 133.
Axen, optische 69.
Axenelemente eines Krystalls 58.
Axensysteme, krystallographische 59.
- Bodenspektrum 171.
Beweglichkeit der Ionen 102.
Bildungsenergie, freie 392.
Bildungswärme 303.
Bleikammerkrystalle 633.
- Bodenluft 462.
Brechungsvermögen 159.
— von Salzlösungen 164.
Brom 518.
Bromjod 579.
Bromsäure 535.
— Zersetzung der 291.
Bromschwefel 668.
Bromselen 691.
Bromtellur 727.
Bromwasserstoff 526.
- Chlor 465.
Chlorbrom 536.
Chloridsulfid 658.
Chlorjod 574.
Chlorknallgasaktinometer 352.
Chlorperoxyd 506.
Chlorsäure 509.
Chlorschwefel 658.
Chlorschwefel, krystallisirter 665.
Chlorschwefelsäure 666.
Chlorselen 688.
Chlorsulfosäure 663.
Chlorsulfoxyd 666.
Chlorsulfuryl 666.
Chlortellur 726.
Chlorthionyl 662.
Chlorunterschwefelsäure 665.
Chlorwasserstoffschwefelsäure 663.
Cyanselen 699.
Chlorwasserstoff 482.
Chlorwasserstoffmethyläther, Dissociation des 201.
- Daguerreotypie 355.
Dampfdichtebestimmung 126.
— bei sehr hoher Temperatur 130.
— bei vermindertem Druck 132.
Dampfdruckerniedrigung 88. 135. 263.

- Dampfspannung 41. 44. 53. 176. 245. 261.
 Destillation, Theorie der 265.
 Dichte 154.
 — von Salzlösungen 157.
 — fester Körper 158.
 Diffusion 34. 79. 106. 112.
 Dischwefelsäure 647.
 Dissociation, elektrolytische 95. 214.
 — fester Stoffe 251. 253. 313.
 — der Gase 199. 314. 325.
 — des Wassers, elektrolytische 219.
 Dissociation, gasförm. u. gelöst. Stoffe 314.
 — hydrolytische 279.
 — in Lösungen 211.
 — krystallwasserhaltiger Salze 252. 313.
 — stufenweise 203. 253.
 Dissociationsgrad 200.
 Dissociationskonstante 199. 214.
 Dissociationsisotherme 200.
 — gelöster Stoffe 213.
 Dissociationsprodukte, Ueberschuss derselben 202. 255.
 Dissociationsspannung 232. 251.
 — des kohlen-sauren Kalks 251.
 Dissociationswärme 180. 314.
 Dissociirende Kraft des Lösungsmittels 95. 140. 213. 293.
 Disulfuryloxychlorid 666.
 Ditellurium 716.
 Dithionige Säure 614.
 Dithionsäure 652.
 Doppelbrechung, Gesetze derselben 68. 69.
 Doppelsalzbildung 245.
 Doppelschwefelsäure 647.
 Drehung der Polarisations-ebene, magnetische 165.
 — natürliche 166.
 Drehungsvermögen, optisches, von Krystallen 68. 69.
 Dreifach-Selenphosphor 697.
 Druck, osmotischer 78. 87. 110. 133.

 Einfach-Bromschwefel 668.
 Einfach-Bromselen 691.
 Einfach-Chlorschwefel 658.
 Einfach-Chlorselen 688.
 Einfach-Jodschwefel 669.
 Einfach-Jodselen 692.
 Einfach-Selenphosphor 697.
 Eis 416.
 Elasticität der Krystalle 69. 70.
 Elektrochemie 334.
 Elektrolyse 335.
 Elektrochemische Theorie 146. 187.
 Elektrolyt 99.
 Elektrolytische Dissociation 214.
 — Leitung 99. 184.
 Element, galvanisches 336. 339; betrachtet als chemisches System 344.
 Elemente, Tabelle der 17.
 Emission des Lichtes 171.
 Enantiomorphe Krystallformen 59.
 Endothermische Reaktionen 301.
 Energie, chemische und elektrische 339.
 — chemische und strahlende 358.
 — freie 331.
 Energiedifferenz 301.
 Entflammungen 322.
 Entwicklung, photographische 355.
 Entwicklungsdruck 253.
 Entzündungstemperatur 323.
 Erhaltung der Energie 6.
 Esterbildung 205. 290.
 Explosionen 322.
 Exothermische Reaktionen 301.
 Extinktion, photochemische 353.

 Flüssigkeiten, allgemeine Eigenschaften 40.
 Flüssigkeitsketten 337.
 Fluor 580.
 Fluorwasserstoff 583.
 Flusssäure 583.
 Formeln, thermochemische 301.
 Fünffach-Selenphosphor 697.

 Gase, allgemeine Eigenschaften 19.
 Gasgesetze 20. 30.
 Gefrierapparat 134.
 Gefrieren von Lösungen 269.
 Gefrierpunktserniedrigung 84. 89. 134. 269.
 — molekulare 90. 270.
 Geschwindigkeit der Gasmoleküle 31.
 Geschwindigkeitskoeffizient 192.
 Gewicht, spezifisches 154.
 Gleichgewicht, chemisches 189.
 — chemisches, und Druck 319.
 — — und Temperatur 319.
 — der Phasen des Wassers 236.
 — dynamisches 44. 193. 205. 231. 261. 296.
 — in Lösungen 208.
 — in starren Systemen 229.
 — vollständiges, heterogenes 231. 235; unvollständiges 235.
 — zwischen Wasser und Schwefeldioxyd 238.
 Gleichgewichtskoeffizient 196. 256.
 Gloverthurm 631.
 Grenzkurven 236.
 Grundgesetz, krystallographisches 55—57.

 Halbschwefel 658.
 Halbschattenapparat 166.
 Halbselenphosphor 696.
 Halhydratwasser 426.
 Hauptsätze der Wärmetheorie 6.
 Hauptsatz, erster, und chemische Vorgänge 299.
 — zweiter, und chemische Vorgänge 306.
 Henry's Gesetz 90. 263.
 Heparreaktion 606.
 Hydrattheorie, sogenannte 228.
 Hydrobromsäure 526.

- Hydrochlorsäure 482.
 Hydrogenium 361.
 Hydrojodsäure 551.
 Hydroschweflige Säure 616.
 Hydrosulfide 612.
 Hydrothionsäure 607.
 Hyposulfite 615.
- Indices von Krystallflächen und Kanten 55. 56.
 Induktion, photochemische 353.
 Inversionskoeffizient 275.
 Ionen 96.
 Ionenwanderung 101.
 Isodimorphie 74.
 Isomerie 141.
 — geometrische 152.
 — physikalische 73.
 Isomorphie 73. 116.
 Isosmotische Lösungen 81. 94.
 Isotherme 46.
 Isotonische Lösungen 81.
- Jod 537.
 Jodojodsäure 560.
 Jodpentoxyd 560.
 Jodsäure 561.
 — Zersetzung der 291.
 Jodsäureanhydrid 560.
 Jodschwefelsäure 670.
 Jodtetroxyd 559.
 Jodtrioxyd 559.
 Jodunterjodsäure 560.
 Jodwasserstoff 551.
- Kammersäure 633.
 Katalyse der Ester 278.
 Katalytische Wirkung 276.
 Kelp 539.
 Kilns 631.
 Kinetik, chemische 273.
 Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung 191.
 Kinetische Natur des chemischen Gleichgewichts 296.
 Kinetische Theorie der Gase 29.
 — der Flüssigkeiten 44.
 — der festen Körper 75.
 — des osmotischen Drucks 110.
 Kohlensäure, Dissociation der 203. 318.
 Kohlenstoffverbindungen 150.
 — Konstitution der 153.
 Kompressibilität der Gase 37.
 Kondensierte Systeme 243. 319.
 Kräfte, chemische 143. 188.
 Kreisprozess, umkehrbarer 9.
 Kritische Daten 177.
 Kritische Erscheinungen 43. 46.
 Kryohydrat 271.
 Krystalle, Definition 53.
 Krystallflächen, Ausbildung derselben 64.
- Krystallflächen, Konstanz ihrer Neigungswinkel 54.
 Krystallformen, einfache 58. 60—64.
 Krystallisation 269. 270.
 Krystallstruktur, Theorien derselben 64.
 Krystallsysteme 61—64.
 Krystallwasser 425.
- Lac sulphuris 601.
 Leitung der Elektrizität und Wärme in Krystallen 66.
 Leitungsvermögen 100. 216. 227.
 — der Gase 186.
 Lichtwirkung, latente der Silbersalze 350. 355.
 Linienspektrum 171.
 Löslichkeit 84. 86. 245. 256. 312.
 Löslichkeit, gegenseitige von Flüssigkeiten 267.
 — von Salzen, gegenseitige Beeinflussung 257.
 Löslichkeiterniedrigung 89. 138.
 Löslichkeitskoeffizient 262.
 Lösungen, feste 111. 271.
 — Theorie der 75.
 Lösungsmittel, Rolle des 139. 213. 293.
 Lösungstension 87. 257. 346.
 Lösungswärme 302.
 Luftverdrängungsverfahren 128.
 Luminescenz 171.
- Masse, aktive 192.
 — fester Körper 251.
 — des Lösungsmittels 219.
 Massenwirkung 191.
 Mechanismus chemischer Reaktionen 287.
 Mercurius philosophorum 630.
 Mischkrystalle 72. 271.
 Moleküle, absolute Grösse 35.
 Molekularhypothese 14.
 Molekularrefraktion 160.
 Molekularrotation 165.
 Molekularverbindungen 147. 149.
 Molekularvolum 156.
 Molekularwärme 175.
 Molekularzustand gelöster Stoffe 126.
 Monobromjod 579.
 Monobromschwefel 668.
 Monobromselen 691.
 Monochlorbrom 536.
 Monochlorjod 574.
 Monochlorschwefel 658.
 Monochlorschwefelsäure 663.
 Monochlorselen 688.
 Monojodschwefel 669.
 Monojodselen 692.
 Morphotropie 74.
 Murium 465.
- Neutralisationswärme 303. 316.
 Nitrojodsäure 561.

Nitrose 632.
Nitrosojodsäure 561.

Oberflächenspannung 41.
Okklusion 373.
Osmotischer Druck 78. 83. 133.
Oxybromsäure 534.
Oxychlorsäure 500.
Oxygenium 377.
Oxyjodsäure 558.
Ozon 395.
Ozonisierung 335.

Penthathionsäure 656.
Perbromsäure 535.
Perchlorsäure 513.
Perhydroxylschwefelsäure 647.
Periodisches System 119.
Perjodsäure 568.
Perschwefelsäure 651.
Phasen eines chemischen Systems 230.
Phasen variabler Zusammensetzung 250.
261.
Phasenregel 233. 344.
Philosophisches Salz 626.
Phosphorpentasehlenid 697.
Phosphorselenür 697.
Phosphortriselenid 697.
Photochemie 349.
Photographie 355.
Phtor 580.
Piëzo- und Pyroelektrizität 70.
Plasmolyse 81.
Polarisation, dielektrische 334.
— galvanische 336.
Polarisationsapparate, Benutzung zur Bestimmung von Krystallen 71.
Polymorphie 73.
Prinzip der maximalen Arbeit 326.
Proportionen, Gesetz der 13.
Pyknometer 155.
Pyroschwefelsäure 647.
Pyroschwefelsäurechlorid 667.
Pyroschweflige Säure 625.
Pyrosulfurylchlorid 667.
Pyrotellurige Säure 720.

Quecksilberoxalaktinometer 352.

Reaktionen, monomolekulare 279.
— bimolekulare 280.
— trimolekulare 286.
— stürmische 322.
— umkehrbare 189.
— unvollständige 289.
Reaktionsfähigkeit der Gase 323.
— Maass der 224.
Reaktionsgeschwindigkeit 193. 273.
— Einfluss der Temperatur 320.
Reaktionsisochore 308.

Reaktionsisotherme 308.
Refraktionsäquivalent 161.
Refraktometer 159.
Reibung der Gase 34.
Reibungswiderstand der Ionen 102.
— gelöster Stoffe 108.

Salzsäure 487.
— dephlogistisirte 465.
Sauerstoff 377.
Schmelzpunkt 52. 180. 272.
— der Elemente 124.
Schmelzpunktbestimmung 181.
Schmelzpunktniedrigung durch Druck 52.
Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze 244.
Schmelzwärme 180.
Schwefel 596.
Schwefel, rother, schwarzer 603.
Schwefelblumen 597.
Schwefelbromür 668.
Schwefelchlorür 658.
Schwefeldichlorid 660.
Schwefeldioxyd 618.
Schwefelfluorid 670.
Schwefelheptoxyd 649.
Schwefelhexajodid 670.
Schwefeljodür 669.
Schwefelmilch 601.
Schwefelmonobromid 668.
Schwefelmonochlorid 658.
Schwefelmonojodid 669.
Schwefeloxytetrachlorid 662. 665.
Schwefelsäure 630.
Schwefelsäure, englische 630.
Schwefelsäureanhydrid 626.
Schwefelsäurebromid 669.
Schwefelsäurechlorid 666.
Schwefelsäurechloride 663.
Schwefelsäuredihydrat 646.
Schwefelsäurejodide 670.
Schwefelsäuremonochlorhydrin 663.
Schwefelsäuremonohydrat 630.
Schwefelsäureoxychlorid 667.
Schwefelsäureoxychlorür 663.
Schwefelsäureselenchlorid 694.
Schwefelsäuretrihydrat 647.
Schwefelselenoxytetrachlorid 694.
Schwefelsesquioxid 617.
Schwefelsubjodür 669.
Schwefelsulfochlorid 658.
Schwefeltetrabromid 668.
Schwefeltetrachlorid 661.
Schwefeltrioxyd 626.
Schwefeltrioxytetrachlorid 662. 665.
Schwefelwasserstoff 607.
Schweflige Säure 622.
Schwefligsäureanhydrid 618.
Schwefligsäurechlorid 662.
Selen 671.
Selenaluminium 710.
Selenammonium 706.

- Selenantimon 698.
 Selenantimoniate 698.
 Selenarsen 698.
 Selenbarium 707.
 Selenberyllium 707.
 Selenblei 708.
 Selenbromür 691.
 Selencadmium 708.
 Selencalcium 707.
 Selencerium 710.
 Selenchlorid 689.
 Selenchlortribomid 692.
 Selenchlorür 688.
 Selenchrom 712.
 Selencyanide 700.
 Selendichlorid 689.
 Selendioxyd 678.
 Selendioxyd + HBr 692.
 Selendioxyd + HCl 690.
 Selendithionige Säure 695.
 Selen Eisen 711.
 Selenfluorid 693.
 Selengold 712.
 Seleniate 685.
 Selenide 677.
 Selenige Säure 679.
 Selenigsäureanhydrid 678.
 Selenigsäuresalze 680.
 Selenindium 711.
 Selenite 679.
 Selenjodid 692.
 Selenjodür 692.
 Selenkalium 704.
 Selenkobalt 711.
 Selenkohlenstoff 699.
 Selenkupfer 709.
 Selenlithium 706.
 Selenmagnesium 707.
 Selenmangan 711.
 Selenmetalle 677. 704.
 Selenmolybdän 712.
 Selenmonobromid 691.
 Selenmonochlorid 688.
 Selenmonojodid 692.
 Selennatrium 705.
 Selennickel 712.
 Selenocyanammonium 702.
 Selenocyanbarium 702.
 Selenocyanblei 702.
 Selenocyancalcium 702.
 Selenocyankalium 701.
 Selenocyankupfer 702.
 Selenocyanmagnesium 702.
 Selenocyanнатrium 702.
 Selenocyanplatinkalium 703.
 Selenocyanquecksilber 703.
 Selenocyan Säure 701.
 Selenocyan Silber 702.
 Selenocyanstrontium 702.
 Selenocyanursäure 703.
 Selenocyanwasserstoffsäure 701.
 Selenocyanzink 702.
 Selenoschwefelsäure 695.
 Selenoxychlorid 690.
 Selenoxyd 678.
 Selenphosphor 697.
 Selenplatin 712.
 Selenquecksilber 710.
 Selensäure 683.
 Selensäuresalze 685.
 Selenschwefelsesquioxid 694.
 Selenschwefeltrioxyd 694.
 Selensilber 709.
 Selenstickstoff 696.
 Selenstrontium 707.
 Selenulfide 693.
 Selenulfoxyd 694.
 Selentetrabromid 691.
 Selentetrachlorid 689.
 Selentetraiodid 692.
 Selenthallium 708.
 Selentrichlorbromid 691.
 Selentrichlionsäure 695.
 Selenunterschweflige Säure 695.
 Selenwasserstoff 676.
 Selenwismuth 698.
 Selenwolfram 712.
 Selenylechlorür 690.
 Selenzink 708.
 Selenzinn 703.
 Semipermeable Wände 79.
 Sensibilisation 351. 356.
 Siedeapparat 138.
 Siedepunktserhöhung, molekulare 136.
 Spectrum 171.
 — der Elemente 172.
 — des Wasserstoffs 174.
 Stärke der Säuren und Basen 225.
 Stereochemie des Kohlenstoffs 151.
 Stickstoffdioxyd, Dissociation des 201.
 Stromerzeugung, galvanische, Theorie der 348.
 Sublimation 53. 251.
 Sulfhydrate 612.
 Sulfide 611.
 Sulfotellurite 729.
 Sulfothionchlorür 658.
 Sulfur philosophorum 630.
 Sulfurylchlorid 666.
 Sulfurylhydroxylchlorid 663.
 Sulfuryljodid 670.
 Symmetrieelemente der Krystalle 58. 59.
 System, chemisches 189.
 Tellur 713.
 Telluraluminium 733.
 Tellurantimon 731.
 Tellurarsen 731.
 Tellurate 724.
 Tellurblei 732.
 Tellurecadmium 732.
 Tellurdibromid 727.
 Tellurdichlorid 726.
 Tellurdijodid 728.
 Tellurdioxyd 718.
 Tellureisen 733.
 Tellurgold 734.

- Telluride 717.
 Tellurige Säure 720.
 Tellurigsäureanhydrid 718.
 Tellurigsäuresalze 721.
 Tellurite 720.
 Tellurkalium 731.
 Tellurkohlenstoff 731.
 Tellurkupfer 733.
 Tellurmetalle 717, 731.
 Tellurmolybdän 734.
 Telluroxybromid 728.
 Telluroxychlorid 727.
 Telluroxyd 718.
 Tellurquecksilber 733.
 Tellursäure 723.
 Tellursäuresalze 724.
 Tellurschwefel 729.
 Tellurschwefelsesquioxid 730.
 Tellurselen 730.
 Tellursilber 733.
 Tellurtetrabromid 727.
 Tellurtetrachlorid 726.
 Tellurtetrafluorid 728.
 Tellurtetrajodid 728.
 Tellurtrioxyd 723.
 Tellurwasserstoff 717.
 Tellurwismuth 731.
 Tellurwolfram 734.
 Tellurzink 732.
 Tellurzinn 731.
 Tetraäthylammoniumjodid 293.
 Tetrabromschwefel 668.
 Tetrahydroxylschwefelsäure 646.
 Tetraoxybromsäure 535.
 Tetraoxychlorsäure 513.
 Tetrathionsäure 655.
 Theilungsverhältniss zweier Säuren 222.
 Thermochemie 299.
 Thionsäuren 652.
 Thionylchlorid 662.
 Thioschwefelsäure 614.
 Trichlorjod 576.
 Trioxybromsäure 535.
 Trioxychlorsäure 509.
 Trioxyjodsäure 561.
 Trithionsäure 653.

 Ueberbromsäure 535.
 Ueberchlorsäure 513.
 Uebereinstimmende Zustände 51.
 Ueberführungszahl 101.
 Uebergangspunkt 235, 237.
 Ueberjodsäure 568.
 Ueberschuss der Dissociationsprodukte 202, 255.
 Ueberschwefelsäure 649, 651.
 Umwandlungstemperatur 244, 247, 248.
 Unterbromige Säure 534.
 Unterbromsäure 534.
 Unterchlorige Säure 500.
 Unterchlorsäure 506.
 Unterjodige Säure 558.
 Unterjodsäure 559.

 Unterschwefelsäure 652.
 Unterschweiflige Säure 614, 616.
 Unverträglichkeit kondensirter Systeme 244.
 Unzerstörbarkeit des Stoffes 5.

 Valenzlehre 144.
 Varc 539.
 Verbindung, chemische 91.
 Verbindungsgewicht 13, 113.
 Verdampfung 82, 86, 263, 311.
 Verdampfungswärme 41.
 — molekulare 79.
 Verdünnungswärme 303.
 Verseifung der Ester 280.
 Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 86, 92, 262, 268.
 Vertheilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden 209.
 — einer Basis zwischen Säuren 211, 220.
 Vertheilungssatz 262.
 Vierfach-Bromschwefel 668.
 Vierfach-Bromselen 691.
 Vierfach-Chlorschwefel 661.
 Vierfach-Chlorselen 689.
 Vierfach-Jodselen 692.

 Wände, halbdurchlässige 79.
 Wanderung der Ionen 101.
 Wärme, spezifische der Gase 25, 33.
 — fester Körper 115, 175.
 Wärmeäquivalent, mechanisches 7.
 Wärmeleitung der Gase 34.
 Wärmesummen, Gesetz der konstanten 304.
 Wärmetheorie, mechanische 8, 32.
 Wärmetönung 300.
 — Einfluss der Temperatur 303.
 Wasser 410.
 Wasserbildung aus Knallgas 287.
 Wasserstoff 361.
 Wasserstoffchlorid 482.
 Wasserstoffentwicklung 347.
 Wasserstoffspectrum 174.
 Wasserstoffsperchlorid 495.
 Wasserstoffsperoxyd 428.
 Wasserstoffsperulfid 613.
 Weglänge, freie 29, 111.
 Werth, chemischer 98, 122, 145.
 Wismuthtriselenid 698.
 Wismuthtellurid 731.

 Zersetzungsgrad 198.
 Zinnselenide 703.
 Zinntellurid 731.
 Zonen von Krystallflächen 55.
 Zuckerinversion 274.
 Zustandsgleichung der Gase 37.
 — des osmotischen Drucks 89.
 Zweifach-Chlorschwefel 660.
 Zweifach-Chlorselen 689.
 Zwillingskrystalle 65.

1





[illegible]

